

**Parametry polosuché metody
odsíření pro černá uhlí**

*Parameters of Semi Dry Desulphurisation Method
for Black Coal*

Ing. Pavel Dvořák

Vědecké spisy Fakulty strojní

Edice: Autoreferáty disertačních prací, sv. 368

2020

Anotace

DVOŘÁK, Pavel. *Parametry polosuché metody odsíření pro černá uhlí*. Katedra Energetiky, Fakulta strojní, VŠB-TU Ostrava. Školitel: doc. Dr. Ing. Bohumír Čech.

Předkládaná disertační práce se zabývá výzkumem parametrů polosuché metody odsiřování spalín. Odsiřovací jednotky pracující na principu polosuché metody odsiřování spalín nemusí vždy pracovat optimálně. Jedním z důvodů může být nedostatečné zajištění ideálních podmínek odsiřovacího procesu. Cílem této práce je popsat a analyzovat vybrané parametry polosuché metody odsíření a vyvodit z nich zákonitosti využitelné při optimalizaci odsiřovacích jednotek pracujících na stejném principu odsiřování spalín.

Výzkum parametrů odsiřovacího procesu probíhal na reálné odsiřovací jednotce, která je v práci detailně popsána. V práci je popsán princip polosuchého odsiřování, metodika stanovování jednotlivých parametrů odsiřovacího procesu a metodika doplňujících či ověřovacích měření na jednotce odsíření. Analýza provozních parametrů vychází z provedených měření a z dlouhodobého sledování provozních údajů odsiřovací jednotky s ohledem na změnu paliva tepelného zdroje. Údaje poskytnuté provozovatelem zařízení obsahují provozní data parních kotlů a jednotky odsíření za období tří let. V rámci tohoto období došlo především k přechodu na jiný odsiřovací sorbent a ke změně složení paliva tepelného zdroje.

Výsledkem práce jsou závislosti účinnosti odsiřování na jednotlivých parametrech odsiřovacího procesu jako je úletový režim pevných částic v absorbéru, molární poměr Ca/S, teplota spalín za absorbérem a množství vstřikované vody. V práci je dále popsáno ověření nutnosti přítomnosti vody v odsiřovacím procesu a vliv vlhkosti vedlejšího produktu odsíření na odsiřovací reakce.

V práci je také rozebrána problematika odsiřování spalín ze spalování černého uhlí s vyšším obsahem chloru, než jaký je typický pro česká černá uhlí. S využíváním těchto uhlí souvisí úprava provozních parametrů tak, aby byl zajištěn bezproblémový provoz zařízení.

Annotation

DVOŘÁK, Pavel. *Parameters of semi dry desulphurisation method for black coal*. Department of Power engineering, Faculty of Mechanical Engineering, VŠB-TU Ostrava.

Tutor: doc. Dr. Ing. Bohumír Čech.

This paper deals with the semi-dry method of desulphurisation of flue gas produced by combustion of black coal in power plants and heating plants. Desulphurisation units operating on the principle of semi-dry desulphurisation of flue gas do not always work optimally. Some of these reasons are inappropriate conditions for desulphurisation. The aim of this work is to describe and analyse parameters of semi-dry desulfurization method on real equipment and determine general rules applicable to the optimization of desulphurisation units working on the same or similar principle of flue gas desulphurisation.

For research of the parameters of the desulphurisation process was used a real desulphurisation unit, which is in detail described in this paper. In this paper is also describes the principle of semi-dry desulphurisation, methodology for determining the individual parameters of the desulphurisation process and the methodology for additional or verification measurements at the desulphurisation unit. The analysis of the operating parameters is based on the performed measurements and on the long-term monitoring of the operating data of the desulphurisation unit with regard to the fuel change of heat source. The information provided by the plant operator include operational data for steam boilers and desulphurisation units for a period of three years. During this period, there was change in desulfurization sorbent and a change in the fuel composition of the heat source.

The result of the work is the dependence of desulfurization efficiency on individual parameters of the desulfurization process such terminal mode of solid particles in the absorber, Ca / S molar ratio, flue gas temperature by the absorber and the amount of injected water. The work also describes verification of necessity of the presence of water in the desulphurisation process and the influence of moisture of the desulphurisation by-product on the desulphurisation reactions.

The work also discusses the issue of flue gas desulphurisation from the combustion of black coal with a higher chlorine content than is typical for Czech black coal. Combustion these coals is related to the adjustment of operating parameters to ensure trouble-free operation.

Obsah

1	ÚVOD.....	5
2	VYMEZENÍ ŘEŠENÉ OBLASTI	6
3	POLOSUCHÉ METODY ODSIŘOVÁNÍ SPALIN.....	7
3.1	FLUIDNÍ ABSORBÉR.....	7
4	POPIS TECHNOLOGIE CFB FGD	9
5	METODIKA ŘEŠENÍ CÍLŮ DISERTAČNÍ PRÁCE	10
5.1	DLOUHODOBÉ SLEDOVÁNÍ PROVOZNÍCH PARAMETRŮ A SLOŽENÍ PROVOZNÍCH HMOT.....	10
5.2	PRÁCE S PROVOZNÍMI ÚDAJI Z DECENTRALIZOVANÉHO ŘÍDÍCÍHO SYSTÉMU TEPLÁRNY	11
5.3	OVĚŘOVACÍ A DOPLŇUJÍCÍ MĚŘENÍ.....	12
6	ANALÝZA PRODUKTU ODSÍŘENÍ.....	13
6.1	FOTODOKUMENTACE A ENERGIOVĚ DISPERZNÍ ANALÝZA VPR.....	13
6.2	GRANULOMETRIE PRODUKTU ODSÍŘENÍ	14
7	ÚLETOVÝ REŽIM SORBENTU A PRODUKTU ODSÍŘENÍ	16
7.1	MINIMÁLNÍ ÚLETOVÁ RYCHLOST STANOVENÁ VÝPOČTEM	16
7.2	EXPERIMENTÁLNÍ STANOVENÍ ÚLETOVÉ RYCHLOSTI.....	17
7.3	PROVOZ ABSORBÉRU PŘI SNÍŽENÉM PRŮTOKU SPALIN.....	19
8	MOLÁRNÍ PŘEBYTEK CA/S, MNOŽSTVÍ A KONVERZE SORBENTU	21
8.1	AKTUÁLNÍ MOLÁRNÍ POMĚR (CA/S) ^A	21
8.2	KONVERZE SORBENTU	23
9	TEPLOTA SPALIN	24
10	VLIV ZMĚNY MÍSTA VSTŘIKOVÁNÍ VODY NA ODSIŘOVACÍ PROCES	25
10.1	UMÍSTĚNÍ TRYSEK PŘED VSTUP DO ABSORBÉRU.....	26
10.2	UMÍSTĚNÍ TRYSEK PŘED NÁVRATOVÝ KANÁL VPR DO ABSORBÉRU	27
11	ANALÝZA VLIVU VLHKOSTI PRODUKTU ODSÍŘENÍ NA ODSIŘOVACÍ PROCES	30
12	VLIV MNOŽSTVÍ VODY NA ODSIŘOVACÍ PROCES	32
13	PŘECHOD ZE SORBENTU NA BÁZI CAO NA CA(OH)₂	34
14	PROBLEMATIKA PŘÍTOMNOSTI A ODSTRAŇOVÁNÍ HCL ZE SPALIN	36
14.1	ZAMEZENÍ VZNIKU ÚSAD ÚPRAVOU PROVOZNÍCH PARAMETRŮ ODSIŘOVACÍHO PROCESU.....	38
15	ZÁVĚR.....	40
15.1	PŘÍNOS PRO VĚDNÍ OBOR.....	43
15.2	PŘÍNOS PRO PRAXI.....	44
15.3	DOPORUČENÍ NA DALŠÍ VÝZKUM.....	44

1 Úvod

Produkce elektrické a tepelné energie je v České republice zajištěna v elektrárnách a teplárnách spalující především uhlí. Při hoření těchto fosilních paliv vzniká mnoho škodlivých látek. Mezi tyto škodliviny patří zejména oxidy síry, které vznikají hořením síry obsažené v palivu. Množství takto vzniklých oxidů síry je závislé pouze na množství spalitelné síry v palivu a řízením spalovacího procesu nelze jejich množství ovlivnit.

Emisní limity oxidu siřičitého jsou stanoveny evropskou legislativou. [2] Jejich plnění není v České republice v současné době problémem a ani v blízké budoucnosti tomu pravděpodobně nebude jinak. V současné době provozovaná odsiřovací zařízení plní emisní limity SO_2 bez větších problémů. [3] V mnoha případech ale nejsou tato zařízení provozována při optimálních parametrech odsiřovací reakce. Takto provozovaná zařízení mají na úkor dodržování emisních limitů vyšší provozní náklady. U takovýchto zařízení se nabízí optimalizace jejich provozu.

Proces optimalizace odsiřovací jednotky se neobejde bez důkladné analýzy odsiřovacího procesu a parametrů při kterých je zařízení provozováno. Optimalizací odsiřovací jednotky dojde ke snížení celkových provozních nákladů, snížení frekvence údržbových prací a celkově se zkvalitní provoz zařízení. V disertační práci se zabývám analýzou parametrů polosuché metody odsíření spalin. Výsledkem práce je ověření a určení optimálních podmínek pro odsiřovací reakci. Výzkum je prováděn na reálném zařízení, které zpracovává spaliny produkované kotly spalující černé uhlí z České a Polské republiky.

Analýza provozních parametrů vychází z provedených měření a z dlouhodobého sledování provozních údajů odsiřovací jednotky. Poskytnuté materiály provozovatelem zařízení obsahují provozní data parních kotlů a jednotky odsíření za období tří let. V rámci tohoto období došlo především k přechodu na jiný odsiřovací sorbent a ke změně složení paliva tepelného zdroje.

Mezi hlavní parametry polosuché metody odsíření, na které se v práci zaměřím patří úletový režim pevných částic v absorbéru, molární přebytek Ca/S , množství vody přidávané do spalin a teplota spalin za absorbérem. Dále chci ověřit provozními zkouškami potřebu přítomnosti vody v kapalně fázi v procesu odsiřování. Toho se budu snažit dosáhnout přemístěním trysek procesní vody a regulováním jejího množství.

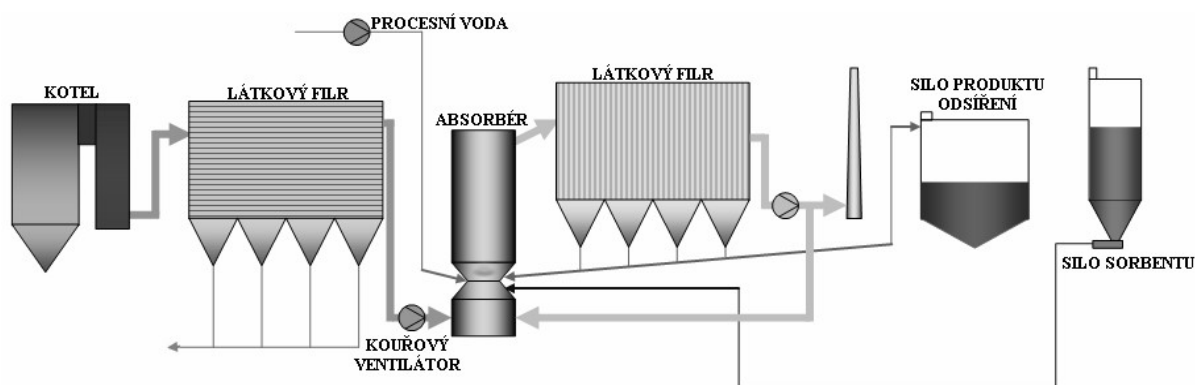
Provozovatel zařízení, na kterém mi byl umožněn výzkum parametrů, mi poskytl informace, že spalování polského černého uhlí způsobuje odsiřovací jednotce značné provozní problémy. V práci se chci zabývat analýzou možných příčin těchto provozních problémů a také následným opatřením k zabránění těchto provozních komplikací.

2 Vymezení řešené oblasti

V energetice je snižování emisí SO_2 zajištěno procesem odsiřování spalín. Způsobů, jak odsiřovat spaliny je celá řada a jsou založeny na nejrůznějších chemických či fyzikálně-chemických principech. Základním principem nejčastěji využívaných metod je aplikace absorpčních látek do proudu spalín. Tyto látky reagují s oxidy síry a poté jsou ze spalín odloučeny. Metody lze systematicky rozdělit do několika skupin podle odlišných kritérií. Jedno ze základních rozdělení je na metody mokré, metody polosuché a metody suché.

Výzkum byl prováděn na odsiřovací jednotce pracující na principu polosuché metody odsiřování spalín. Základní schéma této jednotky je zobrazeno na obrázku č. 2.1. Jednotka je navržena pro odsiřování $460\,000\text{ m}^3_{\text{N}}/\text{hod}$ spalín s koncentrací SO_2 od 400 do $3\,000\text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ při referenčních podmínkách. Výsledné emise SO_2 a tuhých znečišťujících látek (dále jen TZL) by měly dosahovat hodnot:

- SO_2 $230\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{R}}$,
- TZL $18\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{R}}$.



Obrázek č. 2.1. - Základní schéma jednotky polosuchého odsiřování spalín [9].

Technologie využívá polosuchý odsiřovací proces, tzn. že chemické reakce probíhají na navlhčeném povrchu částice vápenného hydrátu. Výsledkem odsiřovací reakce je suchý produkt, který je zachycován v látkovém filtru. Spaliny jsou z jednotlivých kotlů vedeny do odsiřovací jednotky přes stávající látkové filtry a spalinové ventilátory. Před odsiřovací jednotkou ústí jednotlivé kouřovody do sběrného potrubí, které pokračuje do odsiřovacího absorbér. Zde je vytvářeno odsiřovací prostředí směsí čerstvého vápenného sorbentu a recirkulovaného vedlejšího produktu odsiřování. Regulace teploty spalín je zajištěna vstřikováním vody přímo do absorbér. Výsledný produkt odsiřování je oddělen od čistých spalín v látkovém filtru umístěném bezprostředně za odsiřovacím absorbér. Odloučený produkt je pro zvýšení konverze veden zpět do odsiřovacího absorbér prostřednictvím pneumatické dopravy.

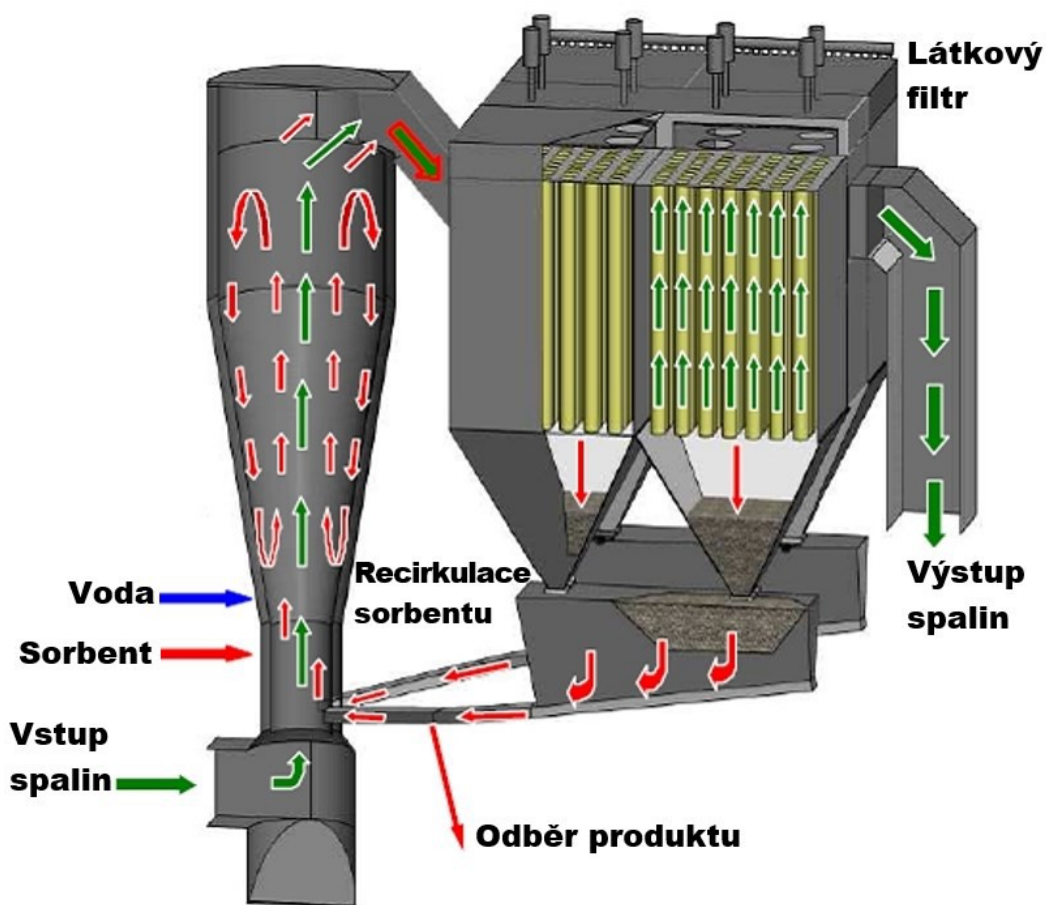
3 Polosuché metody odsiřování spalin

Polosuché metody odsiřování spalin jsou kombinací odsiřovací metody suché a mokré. Chemické reakce probíhají za účasti vody v kapalně fázi a alkalického činidla zachycující kyselé složky spalin. V praxi se využívají dvě modifikace této metody. Jedná se o rozprašovací sušárnu a o fluidní absorbér. Rozprašovací sušárna využívá k zachycování kyselých složek spalin zásaditou suspenzi. Fluidní absorbér využívá sorbent v podobě sypkého prášku. Na rozdíl od rozprašovací sušárny je lineární rychlost plynné fáze u fluidního absorbéru vyšší než prahová rychlost největších částic sorbentu. Pro dosažení vysoké účinnosti odsíření je pro oba tyto procesy odsiřování spalin důležité dosáhnout teploty, která se přibližuje k rosnému bodu spalin. Vedle SO_2 a SO_3 se na sorbent vážou i další kyselé plyny, jako je HCl a HF . [4]

3.1 Fluidní absorbér

Jednou z hlavních částí celé technologie je absorbér, který je v podstatě vertikální ocelový kouřovod nejčastěji s vestavbou tzv. Venturiho dýz na jeho vstupu. Při provozu odsíření je uvnitř absorbéru ve vzhledu směs sorbentu, recirkulovaného vedlejšího produktu odsíření a popílku. Kromě spalin, sorbentu a recirkulátu je do absorbéru přiváděna voda, a to za účelem snížení teploty spalin a dosažení optimální reakce mezi SO_2 a $\text{Ca}(\text{OH})_2$. [6] V prvním kroku se SO_2 velmi rychle absorbuje do vody. Poté reaguje kyselina siřičitá s vápenným hydroxidem. Neutralizační teplo ohřeje částici. Vzniklý siřičitan vápenatý je dále oxidován kyslíkem na síran vápenatý. Tato reakce již probíhá ve filtru a jelikož má síran větší molární objem ucpává povrch částice. Z toho důvodu nedojde k proreagování celé částice a uvnitř zůstává nezreagovaný sorbent $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Při recirkulaci jsou tyto částice opět namočený a je obnovena část jejich povrchu pro odsiřovací reakce. Nedílnou součástí CFB FGD technologie je zařízení k odstranění tuhých látek ze spalin vystupujících z absorbéru. Nejčastěji je k odstranění tuhých látek ze spalin používán látkový filtr.

Za účelem zvýšení konverze sorbetu je technologie vybavena recirkulací vzniklého produktu zpět do procesu odsíření. Produkt ve formě suchého prachu padá výsypkami látkového filtru do průběžného fluidního žlabu, který odvádí produkt jednak zpět do absorbéru (recyklát) a jednak pomocí pneumatické dopravy do zásobníku vedlejšího produktu z odsíření k uskladnění. Proces odsiřování využívající CFB FGD technologie je založen na využití buďto páleného vápna nebo vápenného hydrátu. Jak již bylo výše řečeno, voda se využívá k ochlazení spalin a navlhčení sorbentu v absorbéru, což vede k efektivnějšímu odstraňování SO_2 . Z důvodu nutnosti co nejjemnější atomizace vody při vlastním rozprašování v absorbéru je k dopravě vody z nádrže procesní vody do absorbéru použito vysokotlaké čerpadlo a pro samotné rozprašení vody speciální trysky, které musí zajistit dokonalé rozprašení vody v celém regulačním rozsahu. Na obrázku č. 3.1.1 jsou zobrazeny základní části odsiřovací jednotky.



Obrázek č. 3.1.1 – Popis základních částí odsiřovací jednotky s absorbérem.[1]

Aby bylo v absorbéru i při nižších objemových množstvích neodsířených spalin zajištěno bezpečné udržení pevných látek ve vznosu, jsou jednotky vybaveny recirkulací odsířených spalin. Instalace CFB FGD odsiřovací technologie znamená nezanedbatelný nárůst tlakové ztráty spalinového traktu zdroje. Z tohoto důvodu je nedílnou součástí CFB FGD technologie podpůrný spalinový ventilátor, který je dimenzován tak, aby eliminoval tlakovou ztrátu způsobenou instalací CFB FGD technologie.

Mezi hlavní parametry ovlivňující odsiřovací proces patří:

- úletový režim částic v absorbéru,
- molární poměr Ca/S,
- množství vody dávkované do absorbéru,
- teplota spalin za absorbérem,
- měrný povrch sorbentu,
- obsah chloru ve spalinách. [5]

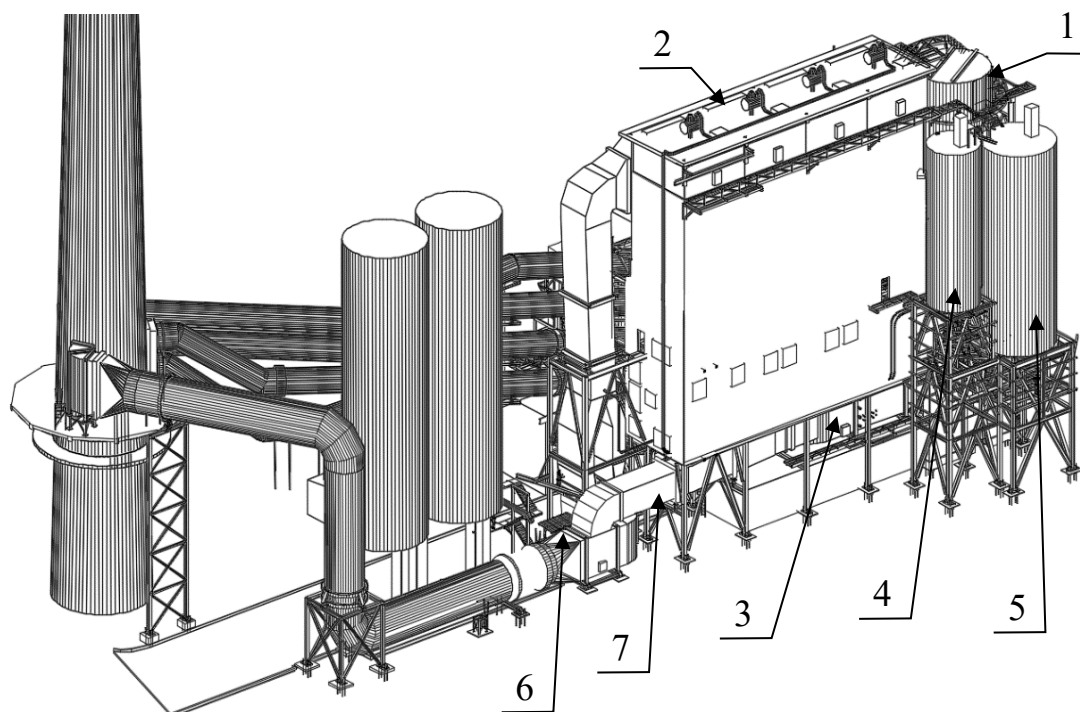
4 Popis technologie CFB FGD

Odsiřovací jednotka, na které probíhal výzkum parametrů odsiřovacího procesu, je zobrazena na obrázku č. 4.1. Jednotka využívající polosuchý odsiřovací proces se skládá z mnoha dílčích technologií. Hlavní části odsiřovací jednotky, které charakterizují polosuchou metodu odsiřování jsou:

- absorbér (1),
- látkový filtr (2),
- technologie dopravy a dávkování procesní vody.

Odsiřovací jednotka je dále doplněna pomocnými zařízeními, mezi které patří:

- průběžný fluidní žlab,
- zásobník a dávkovací zařízení sorbentu (4),
- zásobník a doprava produktu odsíření (5),
- pomocný ventilátor (6),
- potrubí recirkulovaných spalín (7),
- stanice nízkotlakého vzduchu,
- přívodní potrubí neodsířených spalín (3).



Obrázek č. 4.1 – Pohled na celou technologii odsíření spalín. [9]

5 Metodika řešení cílů disertační práce

V následujících odstavcích je uveden popis metodiky řešení stanovených cílů disertační práce. Analýza provozních parametrů vychází z provedených měření a z dlouhodobého sledování provozních údajů odsiřovací jednotky s ohledem na změnu paliva tepelného zdroje. Poskytnuté materiály provozovatelem zařízení obsahují provozní data parních kotlů a jednotky odsíření za období tří let. V rámci tohoto období došlo především k přechodu na jiný odsiřovací sorbent a ke změně složení paliva tepelného zdroje.

5.1 Dlouhodobé sledování provozních parametrů a složení provozních hmot

Základním parametrem při návrhu odsiřovacích jednotek je složení a množství spalín vstupujících do jednotky odsíření. Složení spalín ovlivňuje především složení spalovaného paliva.

Rozbory spalovaného černého uhlí

V průběhu vyhodnocovaného období byly akreditovanou laboratoří prováděny rozborů spalovaného paliva. V příloze disertační práce č. 1 a č. 2 – jsou na ukázkou přiloženy výsledky analýz konkrétních paliv. Při vyhodnocování parametrů odsiřovacího procesu byly využity tyto parametry paliva:

- výhřevnost – Q_i^r ,
- obsah popelovin – A^r ,
- obsah vody – W^r ,
- prvkový rozbor hořlaviny:
 - obsah uhlíku – C^r ,
 - obsah síry – S^r ,
 - obsah vodíku – H^r ,
 - obsah kyslíku – O^r ,
 - obsah dusíku – N^r .

Rozbory produktu odsíření

V příloze disertační práce č. 6 – jsou na ukázkou přiloženy výsledky analýz produktu odsíření. Při vyhodnocování parametrů odsiřovacího procesu byly využity tyto parametry produktu odsíření:

- obsah oxidu vápenatého,
- obsah hydroxidu vápenatého,
- obsah chloridových iontů,
- volná vlhkost.

Analýzy byly prováděny 1x za den, a to z důvodu sledování obsahu nezreagovaného sorbentu. V následujících kapitolách je vysvětlen význam sledování těchto parametrů.

5.2 Práce s provozními údaji z decentralizovaného řídicího systému teplárny

Další informace poskytnuté provozovatelem zařízení jsou provozní údaje teplárny z decentralizovaného systému. Jedná se o vybrané provozní parametry uhelných kotlů, které slouží k určení složení a množství spalín a o vybrané provozní parametry odsiřovací jednotky. Seznam využívaných parametrů je uveden v následujících odstavcích.

Parametry uhelných kotlů a spalín za kotly

- Účinnost kotlů – převzato z posledních garančních zkoušek kotlů [%]
- Množství páry na výstupu z kotlů [t/h]
- Tepelný výkon kotle [MW_t]
- Teplota spalín za kotly [°C]
- Koncentrace O₂ ve spalínách za kotly [%]
- Koncentrace SO₂ ve spalínách [mg/Rm³]

Parametry odsíření

- Koncentrace O₂ za odsířením [%]
- Množství dávkovaného vápna [kg/h]
- Množství vody do absorbéru [m³/h]
- Koncentrace SO₂ za odsířením [mg/Rm³]
- Tlak spalín před absorbérem [Pa]
- Tlaková diference absorbéru [Pa]
- Teplota spalín před absorbérem [°C]
- Tlaková ztráta spalín na látkovém filtru [Pa]
- Teplota spalín za absorbérem [°C]
- Tlak spalín za látkovým filtrem [Pa]
- Teplota spalín za látkovým filtrem [°C]
- Otevření klapky recirkulace spalín [%]
- Otevření klapky na sání podpůrného ventilátoru [%]
- Množství spalín do absorbéru (efektivní) [m³/h]
- Poloha válcového uzávěru recirkulace VPR [%]

Aby bylo možné s takto velkým objemem dat pracovat, byly tyto parametry zpracovány na půlhodinové průměry. Konečný soubor dat obsahoval přes 50 000 půlhodinových průměrů.

Při popisu parametrů polosuché metody odsíření bylo nutné stanovit další veličiny:

- *Stanovení množství neodsířených spalin*
- *Složení neodsířených spalin*
- *Hustota spalin*
- *Entalpie spalin*
- *Množství recirkulovaných spalin*
- *Množství oxidu siřičitého na vstupu do absorberu*
- *Účinnost odsíření*
- *Množství sorbentu CaO a Ca(OH)_2*
- *Množství vzniklého vedlejšího produktu odsíření*
- *Molární poměr Ca/S*
- *Aktuální molární poměr $(\text{Ca/S})^a$ v absorberu*
- *Rychlost spalin v reaktoru*

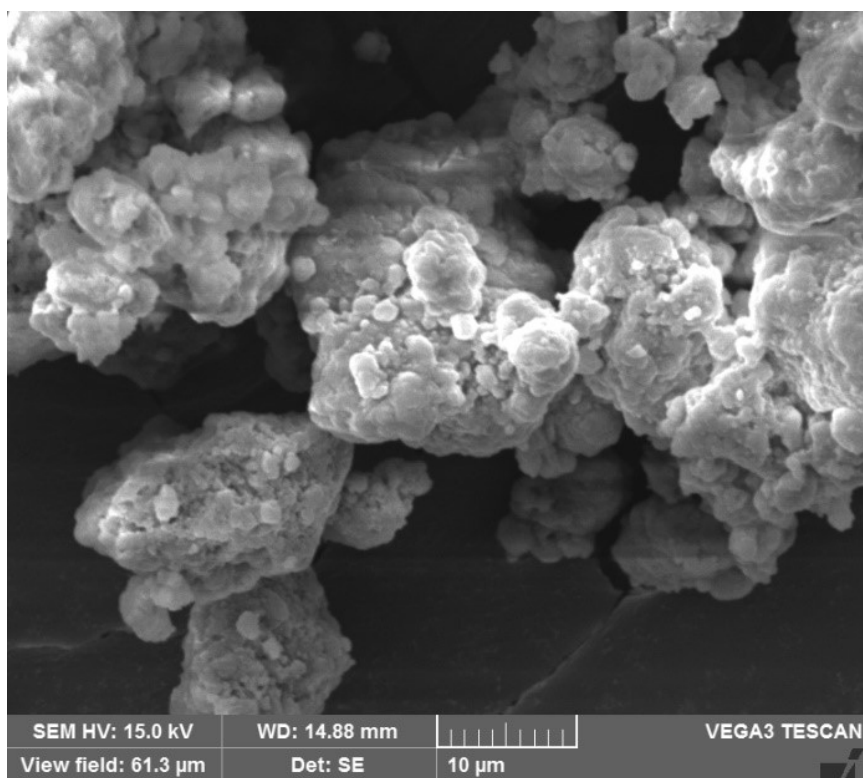
5.3 Ověřovací a doplňující měření

Pro ověření a doplnění základních parametrů odsířovacího procesu bylo nutné provést měření na jednotce odsíření za provozu. Bylo provedeno měření průtoku spalin přes absorber. Provozní měření průtoku spalin je realizováno před vstupem do absorberu, a je vypočteno z rychlosti spalin. Ověřovací měření průtoku bylo provedeno za látkovým filtrem z plošiny ve výšce +17,6 m. Výsledná odchylka provozního měření průtoku spalin od naměřeného průtoku spalin se pohybovala od 4 % do 6 %. Dále bylo provedeno měření statického tlaku mezi hlavními technologickými celky odsíření. Ověření provozního měření průtoku procesní vody spočívalo v instalaci přenosných průtokoměrů na příslušná potrubí a porovnání naměřených a provozních hodnot. Hodnoty průtoků stanovené provozními průtokoměry vykazovaly o 20% vyšší průtok vody, než byl skutečný průtok vody do absorberu. Dále bylo provozní měření doplněno o měření koncentrace pevných látek na výstupu z absorberu, a to z důvodu určení množství recirkulovaného vedlejšího produktu odsíření vstupujícího do absorberu. Z naměřených hodnot vyplývá, že výstupní koncentrace pevných částic z absorberu při běžném provozním stavu se pohybuje na úrovni 112 g/Nm³ ve vlhkých spalinách. Tato koncentrace odpovídá hmotnostnímu toku pevných částic z absorberu 15,3 kg/s.

6 Analýza produktu odsíření

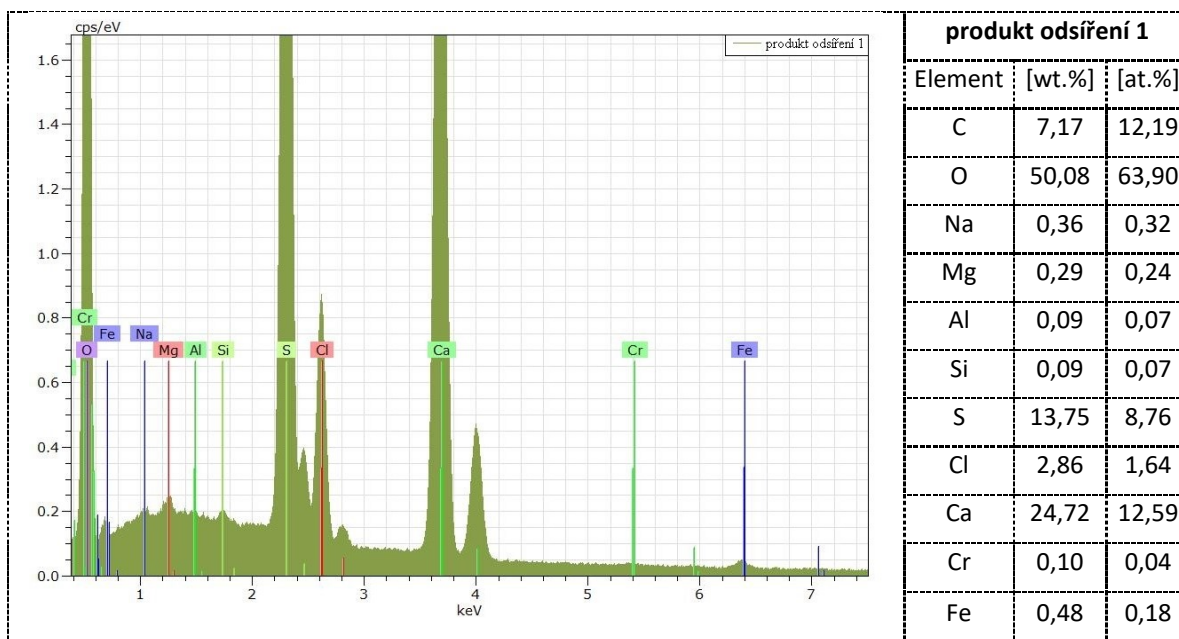
6.1 Fotodokumentace a energiově disperzní analýza VPR

Pro pořízení fotografické dokumentace (viz obr. č. 6.1.1.) a identifikace jednotlivých minerálů (viz tab. č. 6.1.1.) byl použit autoemisní elektronový mikroskop FEI Quanta-650 FEG od firmy FEI. Na obrázku č. 6.1.1 lze vidět jednotlivé slepence složené z malých kulovitých částic. Tyto kulovité částice jsou v procesu odsířování navlhčovány, aglomerují a vznikají tak nepravidelné tvary částic.



Obrázek č. 6.1.1. – Fotografie produktu odsíření pořízené elektronovým mikroskopem.

Energiově disperzní mikroanalýzu je za těchto podmínek potřeba považovat pouze semikvantitativní. Byly prováděny pouze bezstandardové analýzy s použitím korekce obsahů lehkých prvků na základě sady standardních materiálů. Výsledky analýzy produktu odsíření odpovídají předpokládanému složení produktu odsíření, který je tvořen především ze siřičitanu vápenatého (CaSO_3), síranu vápenatého (CaSO_4), uhličitanu vápenatého (CaCO_3) a chloridu vápenatého (CaCl_2).



Tabulka č. 6.1.1. – Energiově disperzní analýza produktu odsíření 1.

6.2 Granulometrie produktu odsíření

Granulometrie produktu odsíření je důležitá především z důvodu stanovení minimální rychlosti spalin v absorberu. Ke stanovení distribuce částic produktu odsíření byl použit analyzátor velikosti částic FRITSCH Analysette 22. Nosným médiem byl ethanol. Analyzátor Analysette 22 je univerzální přístroj pracující na principu ohybu laserového paprsku pro stanovení velikosti částic práškových vzorků, pevných látek v suspenzích a emulzích. Je vhodný k provozní kontrole či kontrole kvality. V následující tabulce č. 6.2.1. jsou uvedeny hodnoty propadu pro předvolené průměry částic a v tabulce č. 6.2.2 jsou uvedeny průměry částic pro předvolené hodnoty propadu.

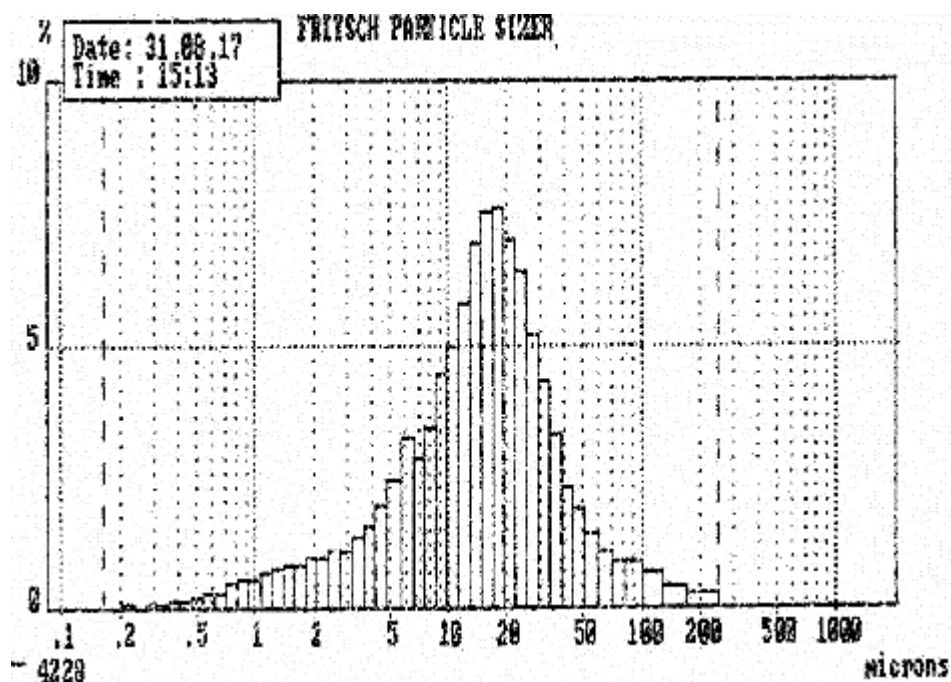
Průměr částice [μm]	Propad [% _{hm}]
125	99,48
90	98,56
63	96,67
45	93,62
31,5	87,08
22	73,60
16	56,98
10	34,28
5	16,66
2,5	8,65

Tabulka č. 6.2.1. – Hmotnostní podíl propadu pro předvolené velikosti zrna.

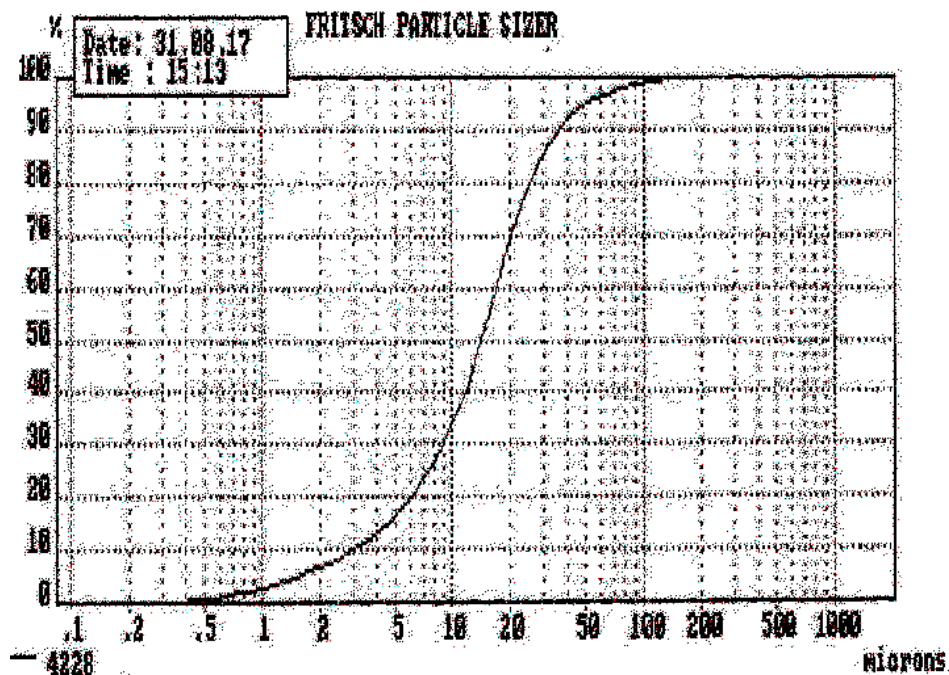
Propad [% _{hm}]	Průměr částice [μm]
90	35,54
70	25,40
50	14,11
30	8,85
10	2,94

Tabulka č. 6.2.2. – Velikost zrna pro předvolené hodnoty propadu.

Na obrázku č. 6.2.1 je zobrazen graf četnosti velikosti částic produktu odsíření. Charakteristická velikost částice $d = 18,07 \mu\text{m}$ nám značí že se jedná o jemný prášek. Obrázek č. 6.2.2 zobrazuje distribuční křivku částic produktu odsíření. Deset hmotnostních procent částic produktu odsíření je větších než $35 \mu\text{m}$. Hmotnostní podíl částic menších než $3 \mu\text{m}$ je také 10 %_{hm}. Zbylých 80 %_{hm} částic produktu má velikost od 3 do $35 \mu\text{m}$.



Obrázek č. 6.2.1 – Graf četnosti částic produktu odsíření.



Obrázek č. 6.2.2 – Distribuční křivka částic produktu odsíření.

7 Úletový režim sorbentu a produktu odsíření

Správná funkce odsiřovací jednotky je podmíněna dodržením úletových rychlostí pevných částic v absorběru. Základním parametrem procesu odsíření je tedy rychlost spalin v absorběru. Rychlost spalin musí být po celé délce absorběru vyšší než úletová rychlost největší částice recirkulovaného materiálu dávkovaného do absorběru. Je nutné ověřit rychlosti spalin a tlakové poměry v jednotce odsíření a stanovit minimální rychlost spalin, která zajistí úletový režim v absorběru. Minimální rychlost spalin lze stanovit výpočtem, experimentálně, anebo měřením na skutečném zařízení. Výsledky výpočtu a experimentu provedeného v laboratoři na experimentálním zařízení jsou následně porovnány s výsledkem zkoušky postupného snižování průtokového množství spalin přes absorbér.

7.1 Minimální úletová rychlost stanovená výpočtem

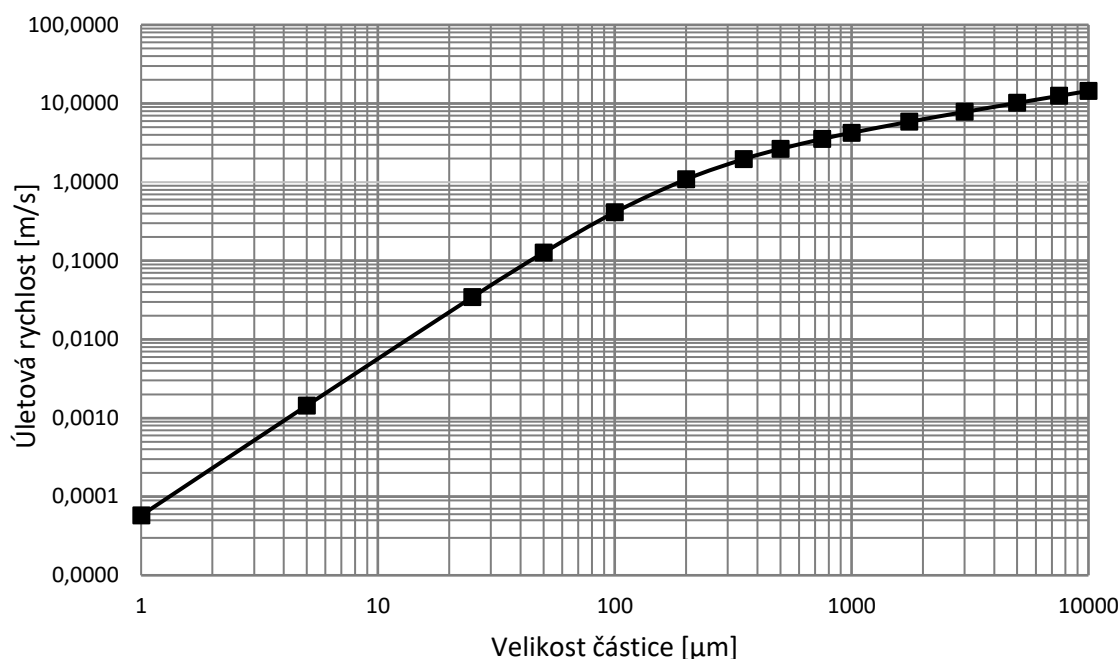
Při výpočtu minimální úletové rychlosti vycházím z literatury [8]. Výpočet je proveden pro částice sorbentu dávkovaného do absorběru a spaliny vstupující do absorběru. Úletovou (terminální) rychlost pro částice o velikosti d_p lze určit ze zákonů mechaniky tekutin vyjádřených rovnicí č. 7.1.1.

$$u_t = \left[\frac{4 \cdot d_p \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{3 \cdot \rho_g \cdot C_D} \right]^{1/2} \quad (7.1.1)$$

Jelikož v absorběru může docházet k aglomeraci jednotlivých částic materiálu, provedl jsem výpočty úletových rychlostí pro částice od 1 μm do 10 mm. V tabulce č. 7.1.1 jsou uvedeny stanovené úletové rychlosti pro jednotlivé velikosti částic. Pro lepší představu jsou hodnoty úletových rychlostí vyneseny do grafu č. 7.1.1.

Velikost částice	Úletová rychlost
[μm]	[m/s]
1	0,0001
5	0,001
25	0,034
100	0,41
200	1,09
350	1,96
500	2,65
750	3,54
1000	4,25
3000	7,82
5000	10,2
7500	12,5
10000	14,5

Tabulka č. 7.1.1 – Výsledná úletová rychlost pro jednotlivé velikosti částic.



Graf č. 7.1.1 – Grafické znázornění úletových rychlostí pro jednotlivé velikosti částic.

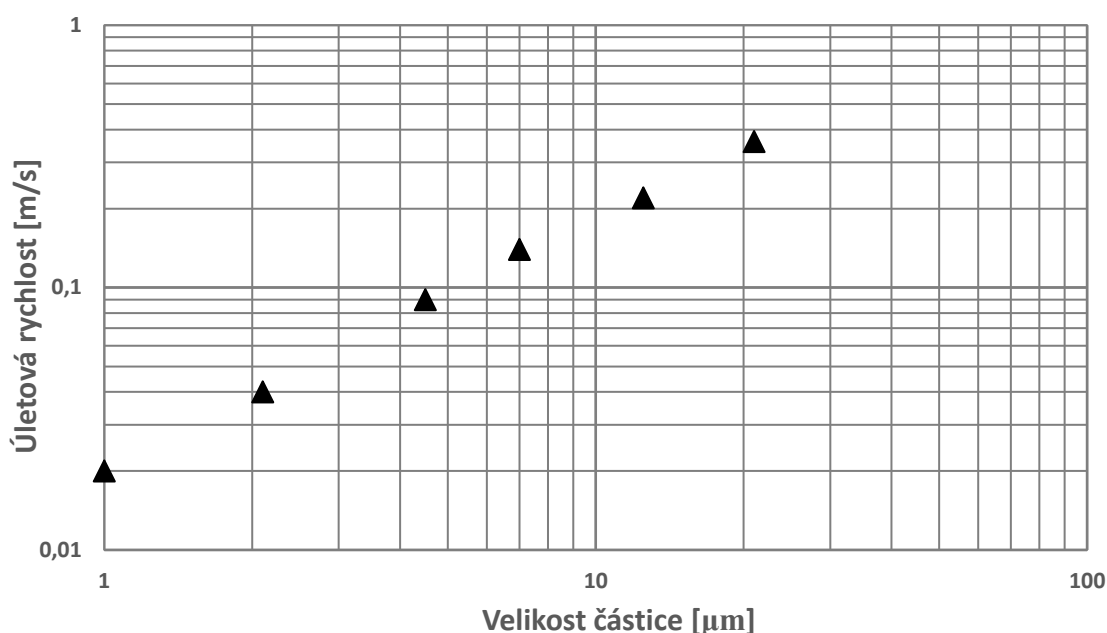
Z výsledků výpočtů teoretických úletových rychlostí částic sorbentu lze stanovit, že charakteristické částici sorbentu o velikosti 18 μm odpovídá úletová rychlost 0,025 m/s. Úletová rychlost největších částic sorbentu o velikosti 200 μm nabývá hodnoty přibližně 1 m/s. V následující kapitole jsem se zaměřil na experimentální stanovení prahové rychlosti fluidizace a úletové rychlosti částic sorbentu.

7.2 Experimentální stanovení úletové rychlosti

Pro zjištění chování materiálu ve vzhledu byla využita experimentální aparatura skládající se z regulovatelného dmychadla a svislého válcového potrubí o průměru 80 mm. Postup při stanovení úletové rychlosti byl následující. Určité, přesně odvážené množství materiálu bylo umístěno do válcového potrubí a hodinu bylo profukováno vzduchem o rychlosti 0,02 m/s. Poté se materiál zvážil a určil se jeho hmotnostní úbytek. Tento postup se opakoval ještě několikrát při postupném navyšování průtoku vzduchu. Jelikož je známá granulometrie materiálu, lze ke každému hmotnostnímu úbytku přiřadit podle křivky propadu maximální velikost částic, které se nacházely v jednotlivých úletech. To vše za předpokladu, že jako první mají snahu odletět částice menší velikosti. Výsledné velikosti částic materiálu jsou uvedeny v tabulce č. 7.2.1. a vyneseny do grafu č. 7.2.1 i s odpovídajícími úletovými rychlostmi. Během experimentu šly na materiálu pozorovat elektrostatické síly mezi jednotlivými částicemi, částice se nabíjely, lepily na stěny kolony a tvořily klastry.

Velikost částice	Úletová rychlost
[μm]	[m/s]
1	0,02
2,5	0,04
4,5	0,09
7	0,14
12,5	0,22
21	0,36

Tabulka č. 7.2.1 – Výsledná úletová rychlost pro jednotlivé velikosti částic.

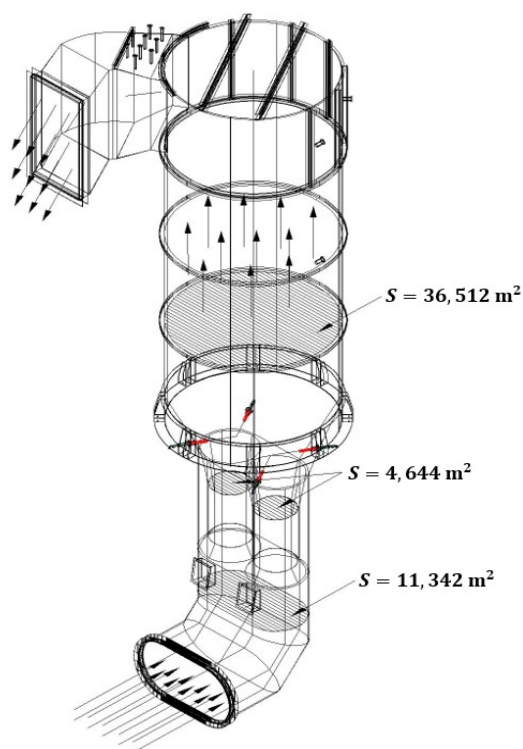


Graf č. 7.2.1 – Závislost experimentálně stanovené úletové rychlosti materiálu na velikosti částice.

Pokud tedy porovnáme vypočítané a experimentálně stanovené úletové rychlosti pro jednotlivé velikosti částic zjistíme, že experimentálně určené úletové rychlosti jsou desetinásobně větší než rychlosti stanovené výpočtem. Podle střední velikosti částice a rozdílu hustot materiálu a vzdušiny lze materiál zařadit do skupiny C podle Geralda. Do této skupiny patří kohezivní materiály nebo velmi jemné prášky. Dosáhnout fluidizace je u těchto materiálu extrémně obtížné, vzájemné síly mezi částicemi jsou mnohem větší, než síly způsobené proudícím plynem. Částice materiálu tedy aglomerují a z tohoto důvodu je uvedená závislost úletové rychlosti na velikosti částice zkreslená, a tudíž neodpovídá rychlosti stanovené výpočtem.

7.3 Provoz absorberu při sníženém průtoku spalin

Při běžném provozu odsíření je průtok přes absorber 600 000 m³/h. V tomto provozním režimu nedochází k hromadění pevných částic na výstupu z Venturiho dýz a propadu materiálu na dno absorberu. Průměrná rychlost spalin je v rozšířené části absorberu 4,6 m/s viz tabulka č. 7.3.1. Z této rychlosti spalin a z předešlých výpočtů a experimentálních zkoušek v laboratoři lze konstatovat, že absorber pracuje v úletovém režimu částic. Při snížení průtoku spalin pod 400 000 m³/hod není již veškerý materiál udržován ve vznosu a dochází k propadu velkého množství materiálu na dno absorberu. V rozšířené části absorberu při tomto průtoku proudí spaliny průměrnou rychlostí 3 m/s.



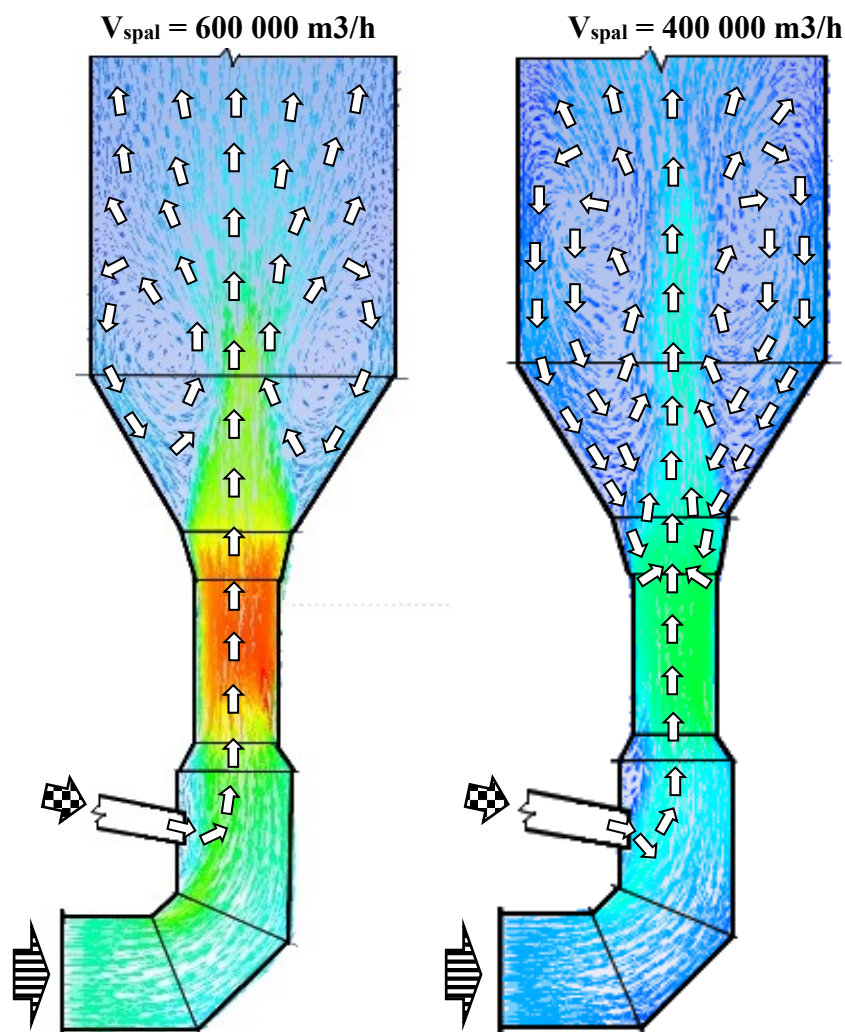
Obrázek č. 7.3.1 – Průřez jednotlivými částmi absorberu s vyznačenými plochami.

Průtok spalin	Průměrná rychlost spalin v reaktoru [m/s]	
	600000 m ³ /h	400000 m ³ /h
Kanál před Venturiho dýzami	15,7	9,8
Venturiho dýzy	35,9	23,9
Rozšířená část absorberu	4,6	3,0

Tabulka č. 7.3.1 – Porovnání rychlosti spalin v absorberu při průtoku spalin 600 000 m³/h a 400 000 m³/h.

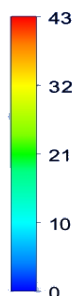
Příčin proč není materiál udržován ve vznosu je několik. Snížení rychlosti spalin způsobí prodloužení doby zdržení částic v oblasti umístění trysek procesní vody. Částice jsou opakovaně navlhčovány a dochází ke zvyšování lepivosti materiálu. Intenzitu slepování také zesiluje obsah hygroskopických látek jako jsou např. hydráty chloridu vápenatého (při spalování uhlí s obsahem chloru kolem 0,28 %_{hm} dosahuje obsah chloridů v produktu odsíření až 10 %_{hm}). Vlivem navlhčování, hydroskopických vlastností materiálu a schopnosti částic materiálu aglomerovat dochází ke zvětšování průměru shluků slepených částic. Z tabulky č. 7.1.1 lze odečíst, že shluky částic větších než 600 μm proud spalin není schopen udržet ve vznosu a dopravit z absorberu do filtru. Postupně tedy dochází ke zvyšování koncentrace pevných látek

ve spodní části absorberu, resp. na výstupu z Venturiho dýz. V těchto místech se větší částice shlukují a zvyšují tlakovou ztrátu, při které může dojít k jednorázovému propadávání většího množství materiálu na dno absorberu. Vliv mají i nálepy na stěnách, které postupně opadávají viz obr. 10.2.5.



Obrázek č. 7.3.2. – Porovnání proudění pevné a plynné fáze v absorberu při průtoku spalin $600\,000\text{ m}^3/\text{h}$ a $400\,000\text{ m}^3/\text{h}$.

LEGENDA



VEKTOR RYCHLOSTI
PROUDĚNÍ SPALIN [m/s]



SMĚR PROUDĚNÍ PEVNÉ FÁZE



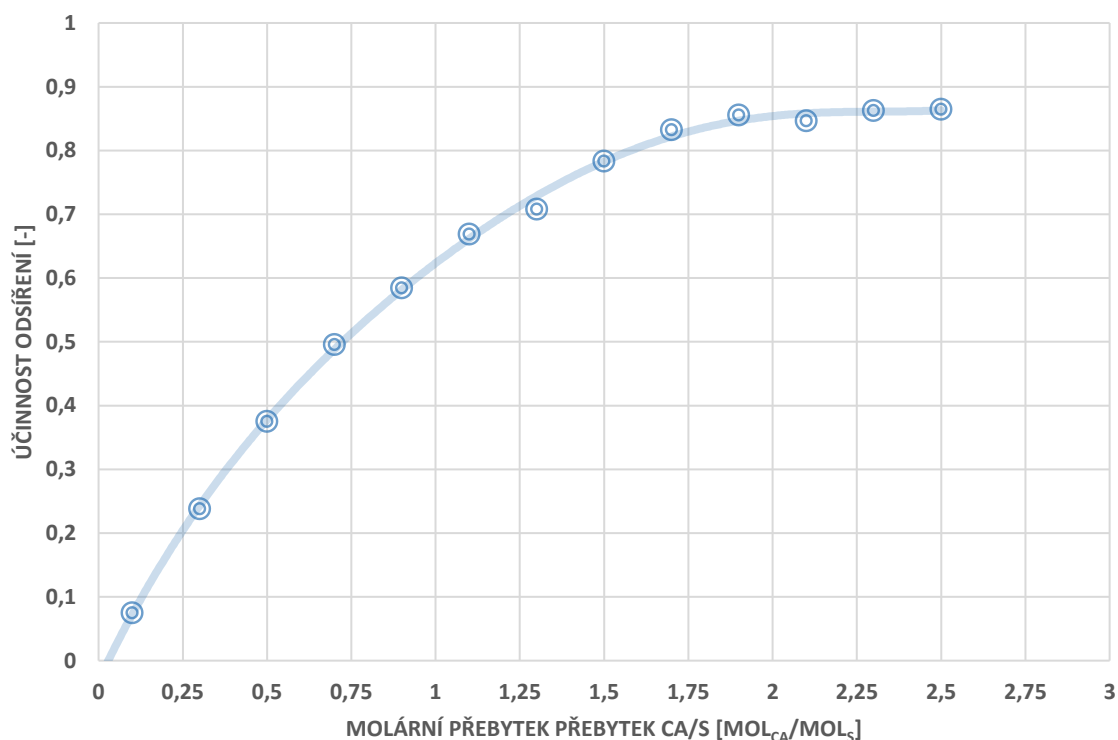
VSTUP SPALIN DO ABSORBÉRU



VSTUP PEVNÉ FÁZE DO PROUDU SPALIN

8 Molární přebytek Ca/S, množství a konverze sorbentu

Molárním přebytkem Ca/S je myšlen poměr mezi počtem molekul přiváděného sorbentu a oxidu siřičitého vstupujících do absorbéru v dlouhodobém měřítku. Tento molární poměr nám říká, kolik musíme dlouhodobě přivádět molů sorbentu k molům oxidu siřičitého, abychom dosáhli požadované účinnosti odsířování. Tento molární poměr je běžně používán výrobcí a dodavateli odsiřovacích jednotek. V následujícím grafu č. 8.1 je zobrazena výsledná závislost účinnosti odsíření na molárním poměru Ca/S stanovená z provozních dat odsiřovací jednotky za zkoumané období.



Graf č. 8.1 - Závislost účinnosti odsíření na molárním přebytku Ca/S.

Derivace závislosti účinnosti na molárním poměru je v počátku maximální a postupně s rostoucím poměrem Ca/S klesá. Při molárních přebytcích nad 1,5 mol_{Ca}/mol_S je hodnota účinnosti téměř konstantní. Účinnost odsíření při molárním poměru 1 mol_{Ca}/mol_S dosahuje hodnoty 63%. Jelikož zařízení pracuje s poměrně nízkou koncentrací SO₂ na vstupu do absorbéru (414 mg/Nm³ při 6% O₂), tak pro plnění emisních limitů je dostačující účinnost odsíření 52%. Této hodnotě účinnosti odsíření odpovídá molární poměr Ca/S 0,75.

8.1 Aktuální molární poměr (Ca/S)^a

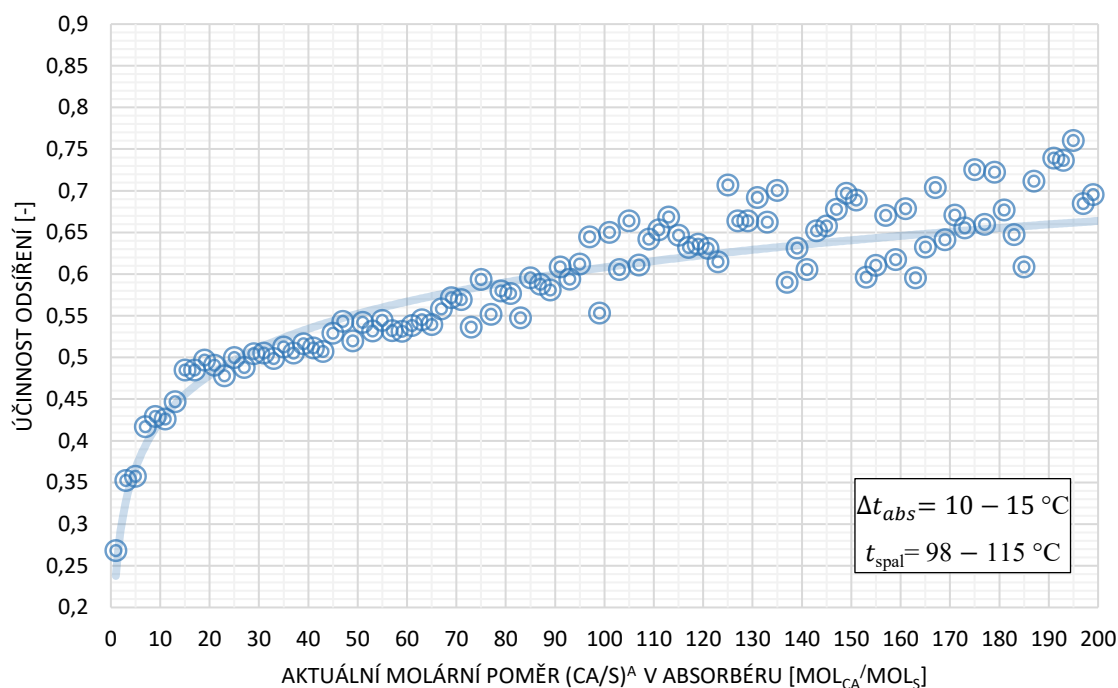
Vedle dlouhodobého molárního poměru Ca/S jsem se zaměřil také na aktuální molární poměr (Ca/S)^a, který popisuje aktuální molární poměr sorbentu a oxidu siřičitého v absorbéru a látkovém filtru. Do absorbéru spolu s novým sorbentem vstupuje recirkulovaný produkt odsíření, který obsahuje nezreagovaný sorbent. Obsah nezreagovaného sorbentu v produktu odsiřovací reakce není konstantní.

Ve zkoumaném období se pohyboval od 1 do 30 %_{hm}, průměrná hodnota je v tom období 6 %_{hm}. Množství dávkovaného nového sorbentu je přiváděno s ohledem na výstupní koncentraci SO₂ z odsíření a pohybuje se v rozsahu od 0 do 0,55 kg/s. Množství recirkulovaného produktu odsíření je dávkováno tak, aby byla dosažena požadovaná tlaková ztráta absorbéru 450 Pa. Díky měření koncentrace pevných látek na výstupu z absorbéru víme, že množství recirkulovaného produktu vstupujícího do absorbéru se pohybuje kolem 16 kg/s a ve zkoumaném období se tato hodnota výrazně neliší. Poměr mezi hmotnostním tokem nového sorbentu a recirkulovaného vedlejšího produktu odsíření dosahuje průměrně hodnoty 1/400. Aktuální molární poměr tedy nejvíce ovlivňuje obsah nezreagovaného sorbentu v produktu odsíření. V tabulce č. 8.1.1 jsou uvedeny průměrné hodnoty hmotnostních a molárních toků sorbentu a síry za zkoumané období.

	<i>Síra</i>	<i>Nový sorbent</i>	<i>Sorbent ve VPR</i>	<i>Sorbent celkem</i>	<i>Poměr Ca/S</i>
<i>Hmotnostní tok [kg/s]</i>	0,026	0,04	1,19	1,23	47,3 kg_{Ca}/kg_S
<i>Molární tok [mol/s]</i>	0,81	0,54	16,08	16,62	20,5 mol_{Ca}/mol_S

Tabulka č. 8.1.1 – Průměrné hmotnostní a molární toky sorbentu a síry do absorbéru.

Graf č. 8.1.1 znázorňuje závislost účinnosti odsíření na aktuálním molárním poměru (Ca/S)^a v absorbéru a látkovém filtru. V grafu lze vidět ztelná změna závislosti účinnosti na aktuálním molárním přebytku (Ca/S)^a. Do molárního poměru 20 mol_{Ca}/mol_S lze pozorovat silnou závislost účinnosti na molárním poměru. Od hodnoty molárního přebytku 20 mol_{Ca}/mol_S je nárůst účinnosti nižší. Z provozního hlediska je optimální hodnota aktuálního molárního poměru (Ca/S)^a 15 až 20 mol_{Ca}/mol_S.



Graf č. 8.1.1 - Závislost účinnosti odsíření na aktuálním molárním poměru (Ca/S)^a v absorbéru.

8.2 Konverze sorbentu

Konverze je definovaná jako podíl zreagovaného látkového množství vystupujícího sorbentu k počátečnímu látkovému množství sorbentu vstupujícího do reakce. V tabulce č. 8.2.1 jsou uvedeny průměrné hodnoty provozních údajů o hmotnostních a molárních tocích reaktantů do absorberu. Do absorberu je kromě nového sorbentu přiváděno také velké množství produktu odsíření, který vždy obsahuje určité množství zbytkového nezreagovaného sorbentu.

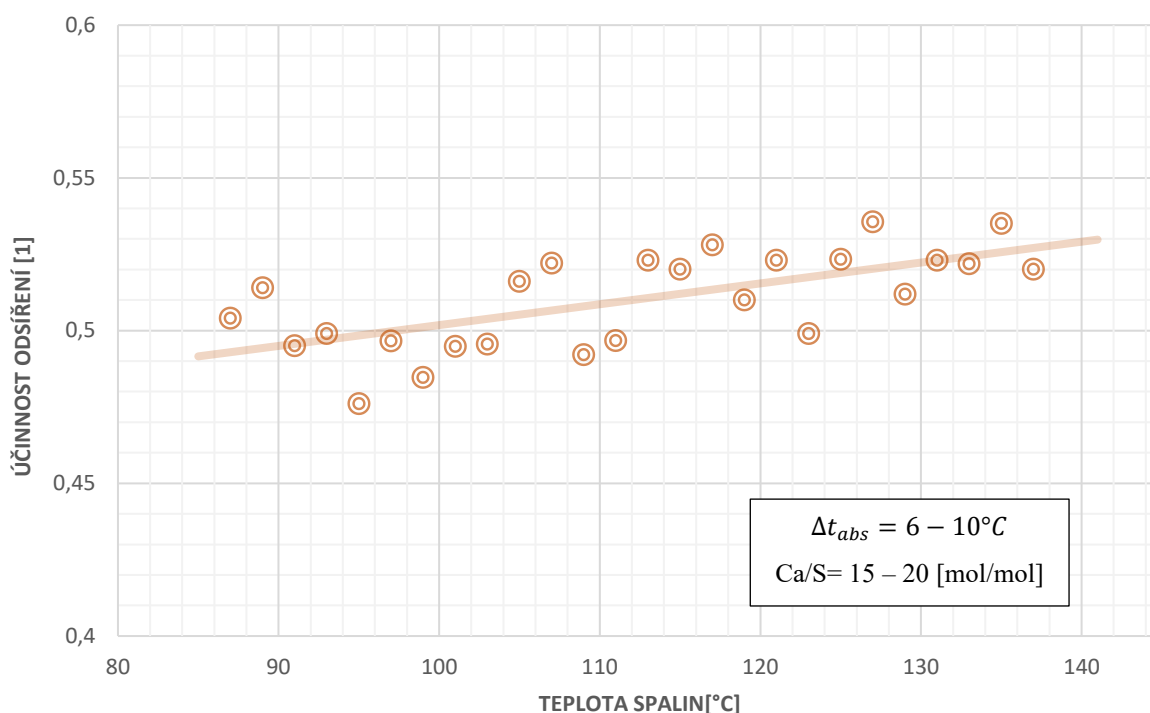
	<i>Nový sorbent</i>	<i>Sorbent v VPR</i>	<i>Sorbent celkem</i>	<i>Zachycená síra</i>	<i>Zreagovaný sorbent</i>
<i>Hmotnostní tok [kg/s]</i>	0,04	1,19	1,23	0,013	0,03
<i>Molární tok [mol/s]</i>	0,54	16,08	16,62	0,41	0,41

Tabulka č. 8.2.1 – Hmotnostní a molární toky reaktantů odsířovací reakce.

Průměrná hodnota konverze odsíření vychází na pouhých 0,025, což znamená, že pouhé 2,5 % z přivedeného sorbentu reaguje s oxidem siřičitým. Tato skutečnost nám říká, že odsířovací reakce probíhají velice neochotně, a proto aby byla dosažena požadovaná účinnost odsířování musí probíhat s obrovskými molárními poměry (Ca/S)^a.

9 Teplota spalin

Dalším parametrem polosuché metody odsíření je teplota spalin v absorbéru a látkovém filtru. Výsledná závislost účinnosti odsíření je uvedena v grafu č. 9.1. Aby výslednou závislost účinnosti na teplotě spalin neovlivňovaly ostatní parametry procesu byla použita pouze provozní data z úzkého intervalu hodnot pro množství dávkované vody (reprezentováno jako delta T na absorbéru) a pro aktuální molární přebytek. Uvedená závislost tedy platí pro teplotní diferenci spalin na absorbéru 6 až 10 °C a aktuální molární poměr Ca/S od 15 do 20 mol_{Ca}/mol_S.

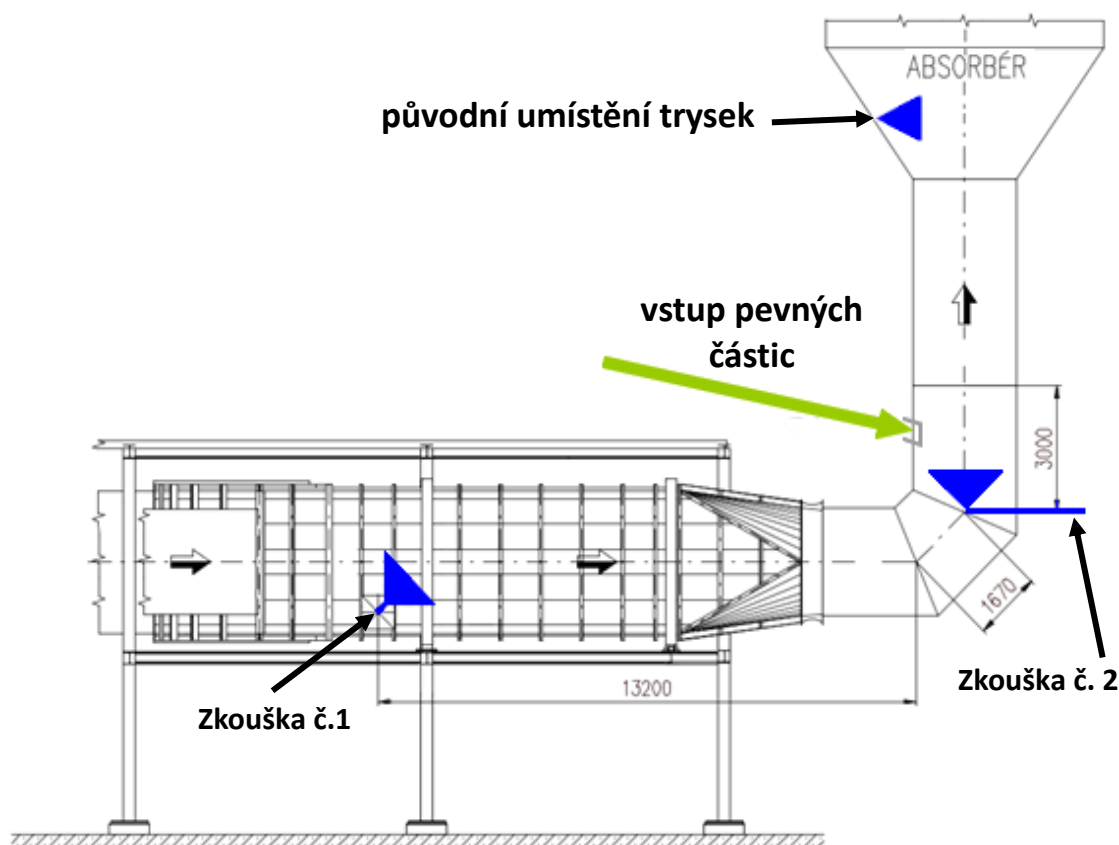


Graf č. 9.1 - Závislost účinnosti odsíření na teplotě spalin vystupujících z absorbéru.

Závislost účinnosti odsířování na teplotě spalin je v rozsahu teplot od 87 do 135 °C je velice mírná s celkovým rozdílem 0,4% bodu ve prospěch vyšších teplot spalin. Při provozu jednotky nebylo dosaženo jevu, kdy při provozu absorbéru nad rosným bodem dochází k výraznému nárůstu účinnosti. Z tohoto pohledu není nutné provozovat absorbér nutně při nízkých teplotách, tzn. při vyšších průtocích procesní vody, které mohou způsobovat zanášení a vznik nánosů v absorbéru. Vyšší teplota spalin má mírně pozitivní vliv na kinetiku chemických reakcí.

10 Vliv změny místa vstřikování vody na odsiřovací proces

Jedním ze zásadních parametrů polosuché metody odsíření je umístění trysek pro vstřikování vody do procesu odsíření, jelikož je nutné zajistit styk sorbentu s plynným SO_2 a kapalnou H_2O . Z tohoto důvodu jsem provedl provozní zkoušky, kde jsem změnil umístění trysek procesní vody. Umístění trysek musí splňovat fakt, že kapičky rozstříkované vody nesmí dopadat na okolní stěny absorberu, spalínového kanálu, a především na rukávce látkového filtru. V následujících kapitolách popisují provoz odsíření s původním umístěním trysek a s dvěma novými zkušebními místy vstřikování procesní vody do proudu spalin. Schéma umístění trysek je zobrazeno na následující obrázku č. 10.1.



Obrázek č. 10.1 – Schéma zkušebních umístění trysek procesní vody.

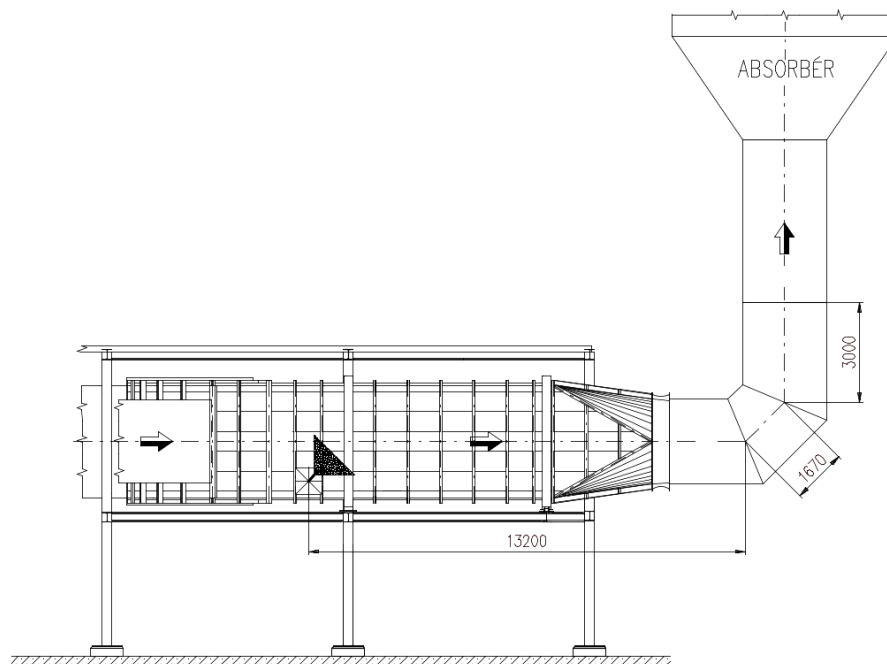
Smyslem zkušebního přemístění trysek je nalézt nové místo pro dávkování procesní vody a to z důvodu možné přestavby absorberu a také aby se zamezilo vzniku nánosů na okolních stěnách technologie při vysokých průtocích procesní vody. Původní umístění trysek procesní vody se nachází za Venturiho dýzami v místě, kde dochází k rozšíření absorberu. Voda je tedy vstřikována do urychleného proudu směsi neodsířených spalin a sorbentu/VPR. Směr rozstříku procesní vody je kolmý na proud spalin.

Pro účely zkoušek byla využita hydraulická tryška s recirkulací pracující na principu tlakového rozstříku. Díky recirkulaci lze plynule regulovat množství rozprašené tekutiny, a přitom zaručit téměř rovnoměrné spektrum kapiček v celém regulačním rozsahu. Tryska je určena pro rozprašování tekutiny do tvaru dutého kužele s úhlem 90° .

Zkušební provoz trysky byl proveden za účelem vizuální kontroly tvaru rozstříku a určení úhlu dutého kužele trysky při provozu se stlačeným vzduchem a bez stlačeného vzduchu. U trysek s rozstříkem ve tvaru dutého kužele jejich opotřebení zásadně narušuje rovnoměrnost rozstříku. Mohou se začít objevovat šmouhy a vytvářet místa s vyšším nebo naopak nižším pokrytím. Provoz trysky se stlačeným vzduchem umožňuje měnit úhel dutého kužele, a to z 90° až na přibližně 65° . Po umístění trysky do proudu spalín (kdy je směr rozstříku stejný jako směr toku spalín) lze očekávat vlivem proudění spalín určité zmenšení úhlu rozstříku.

10.1 Umístění trysek před vstup do absorbéru

Prvním navrhovaným místem pro zkušební přemístění trysek procesní vody byla příruba 500x500 v přívodním kanálu spalín před vstupem spalín do absorbéru. Trysky byly tedy přesunuty proti proudu spalín přibližně 18 m před návratový kanál VPR a sorbentu. Čas, za který spaliny urazí tuto vzdálenost při průtoku $600\,000\text{ m}^3/\text{hod}$ jsou přibližně 1,5 sekundy. Přesné umístění trysky je zobrazeno na následujícím obrázku č. 10.1.1.

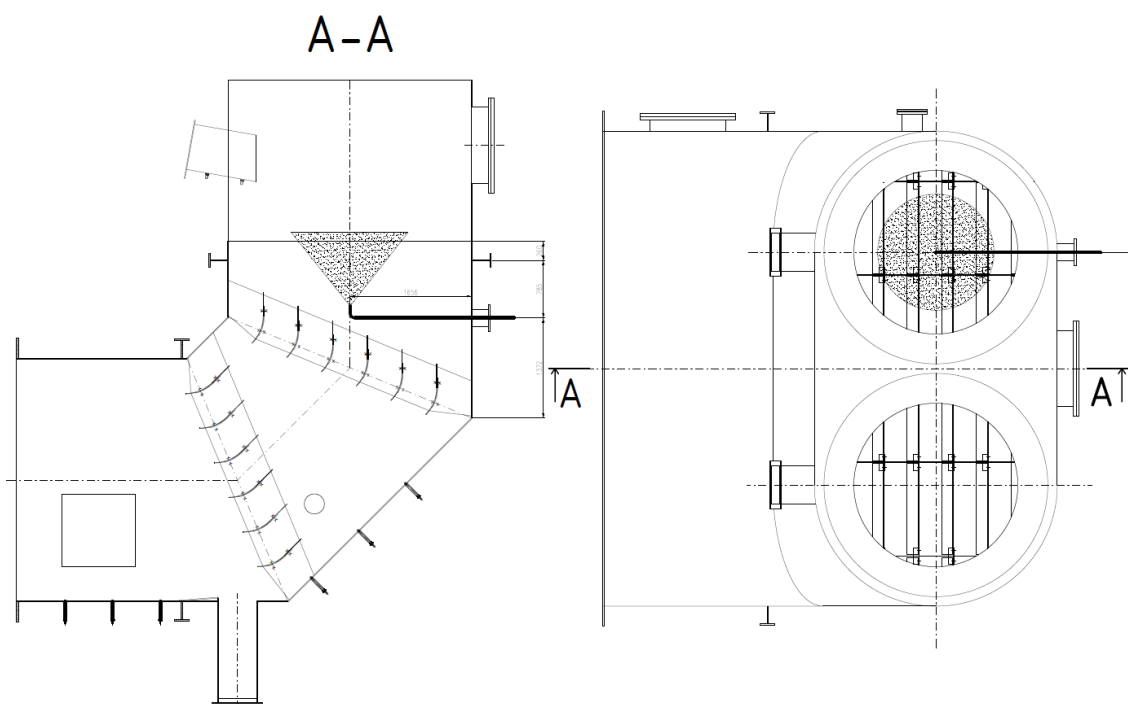


Obrázek č. 10.1.1- Schéma umístění trysky procesní vody před vstup do absorbéru.

Přesun trysky před vstup do absorbéru se projevil téměř okamžitě na poklesu účinnosti odsiřování, tzn. že nedocházelo k ideálnímu styku sorbentu, kapalné H_2O a plynného SO_2 . Vlivem nižší rychlosti spalín v přívodním kanále do reaktoru docházelo k dopadu kapiček vody na stěny kanálu. Z tohoto důvodu začala špatně rozprášená voda stékat po stěnách na dno kanálu a poté vytékala ven z přívodního kanálu. Po tomto zjištění byla zkouška předčasně ukončena.

10.2 Umístění trysek před návratový kanál VPR do absorbéru

Z předešlého zkušebního umístění trysek, kdy byly trysky umístěny příliš před návratový kanál VPR a sorbentu, je jasné že trysky musí být posunuty blíže k návratovému kanálu. Jediné technicky možné řešení bez velkých zásahů do technologie bylo umístění trysky cca 2 m pod návratový kanál VPR do absorbéru. V prostoru mezi tryskou a návratovým kanálem dochází ke změně směru toku recirkulovaného sorbentu. Sorbent po vstupu do svislého kanálu spalín nejprve padá svisle dolů, poté je postupně spalínami zpomalován a následně urychlen ve směru proudění spalín. Tryska byla umístěna pod návratový kanál recirkulovaného produktu odsíření, který je umístěn před vstupem do levé Venturiho dýzy. Schéma umístění trysky je zobrazeno na obrázku č. 10.2.1



Obrázek č. 10.2.1 – Schéma zkušebního umístění trysky pod návratový kanál produktu odsíření a sorbentu.

Provoz jednotky odsíření během zkušebního umístění trysky pod návratový kanál VPR probíhal bez jakýchkoli negativních důsledků na provoz a účinnost odsiřování. Bez problémů byl dodržen stanovený emisní limit SO_2 230 mg/Nm³ při ref. O₂ 6%. Nové umístění trysky nezpůsobovalo vznik nánosů, které by omezovaly či znemožňovaly provoz. Na obrázcích č. 10.2.2 až 10.2.6 jsou uvedeny fotografie stěn kanálu absorbéru po 14 dnech provozu s přemístěnou tryskou.



Obrázek č. 10.2.2 – Stěna absorbéru na vstupu spalín do levé Venturiho dýzy.



Obrázek č. 10.2.3 – Zanedbatelné nánosy na okraji vstupního otvoru do levé Venturiho dýzy.



Obrázek č. 10.2.4 – Malé nánosy na výstupu z levé Venturiho dýzy.



Obrázek č. 10.2.5 – Běžný propad materiálu na dně absorbéru.



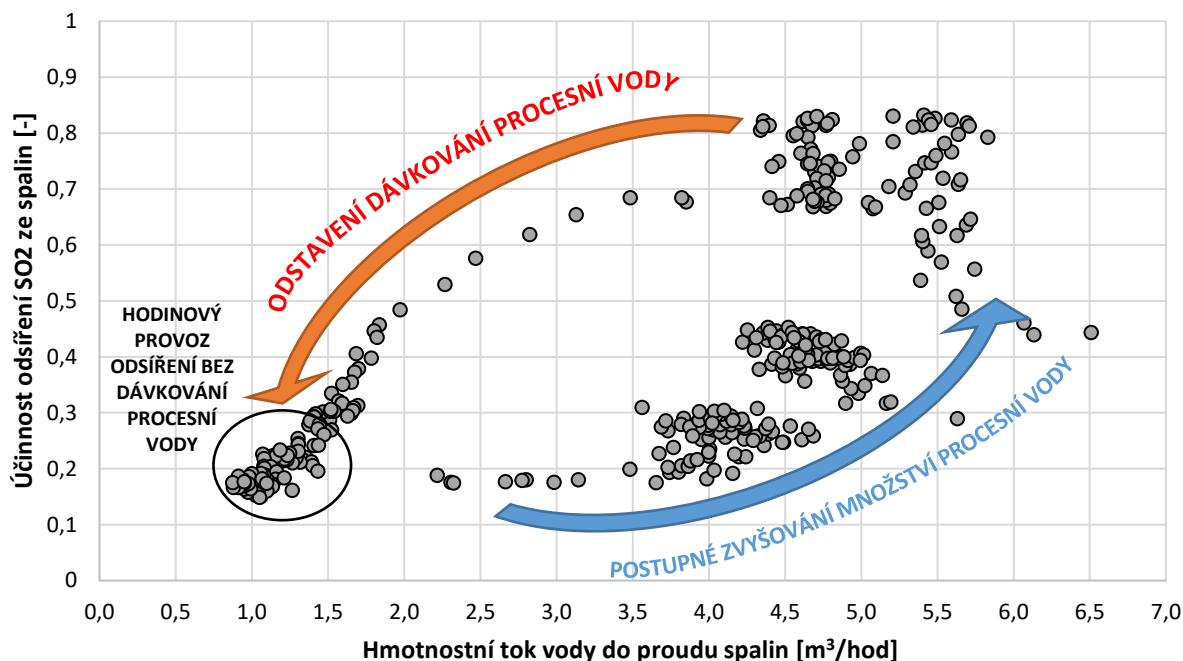
Obrázek č. 10.2.6 – Pohled na návratový kanál VPR a vstupní otvor do Venturiho dýzy.

Destrukce trysky

Vlivem občasného propadu materiálu VPR kolem nově umístěné trysky docházelo k abrazi vnějšího pláště ústí trysky. Tlaková voda vystupující z trysky do proudu spalin urychluje okolní proudění spalin na výrazně vyšší rychlosti. Toto urychlené proudění spalin strhává propadající materiál, který naráží a obrousuje plášť trysky. Po 14 dnech provozu byl plášť trysky značně obroušen. Trvalé umístění trysek do oblasti, kde propadá VPR není možné bez adekvátního konstrukčního řešení.

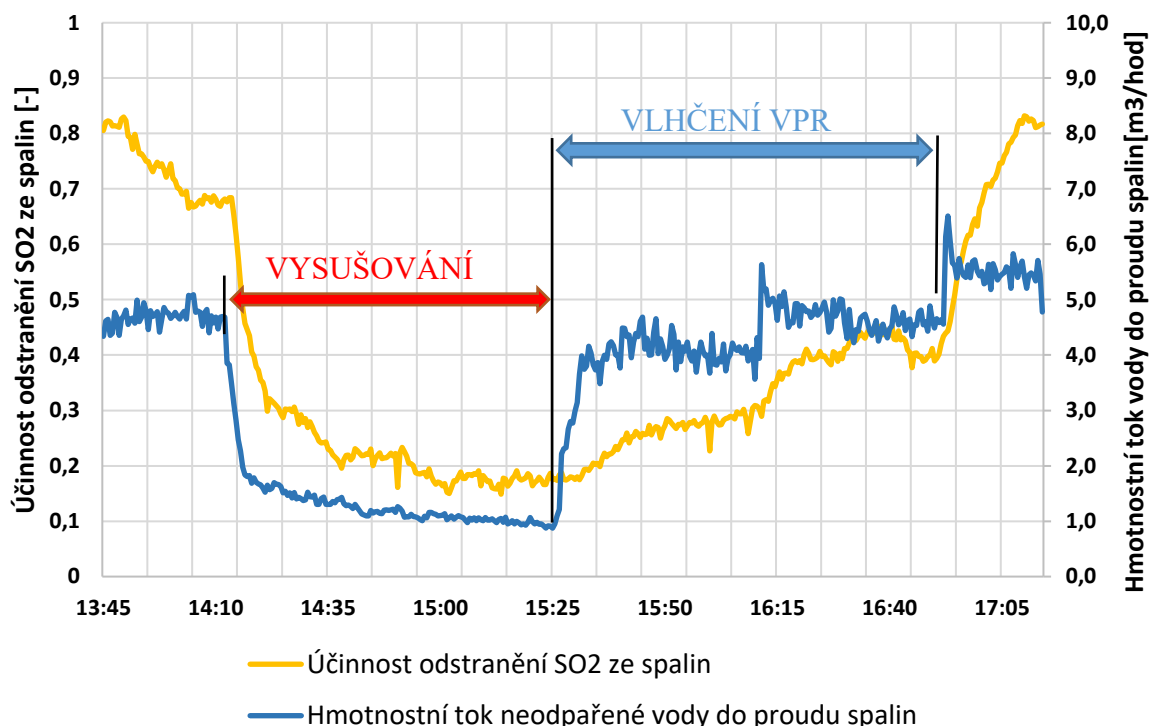
11 Analýza vlivu vlhkosti produktu odsíření na odsiřovací proces

Během ověřovacího měření množství dávkované vody do absorbéru došlo k zajímavému jevu při odstavování a znovu najíždění dávkování vody do absorbéru. Na grafu č. 11.1 je zobrazena účinnost odsiřování v závislosti na množství dávkované vody. Lze pozorovat rozdíl mezi účinností odsiřování při odstavování a najíždění dávkování procesní vody. Při stejných množstvích dávkované procesní vody dosahovala účinnost odsíření výrazně odlišných hodnot.



Graf č. 11.1 – Závislost účinnosti odsíření na množství dávkované vody do absorbéru při najíždění a odstavování trysek procesní vody.

Na grafu č. 11.2 lze pozorovat změnu účinnosti odsíření a hmotnostního toku vody do absorbéru v čase. Po snížení hmotnostního toku vody do proudu spalin následoval prudký pokles účinnosti odsiřování. Nedostatek vody v kapalně fázi neumožní reakci mezi SO_2 a sorbentem. Se sníženým hmotnostním tokem vody do proudu spalin na minimum (přibližně 1,2 m³/h), bylo odsíření provozováno cca 1 hodinu. Poté byl hmotnostní tok vody do absorbéru navýšen na hodnotu kolem 4 m³/h. Toto skokové zvýšení množství vstříkované vody způsobilo velice pozvolný nárůst účinnosti o přibližně 10 %. Po dalších 40 minutách byl znova zvýšen hmotnostní tok a to na 4,5 m³/h. Skokové navýšení hmotnostního toku vody způsobilo také pouze pozvolný nárůst účinnosti o dalších 10 %. Zvýšení hmotnostního toku vody do absorbéru na 5,5 m³/h způsobilo prudký nárůst účinnosti odsiřování na hodnotu přes 80 %.



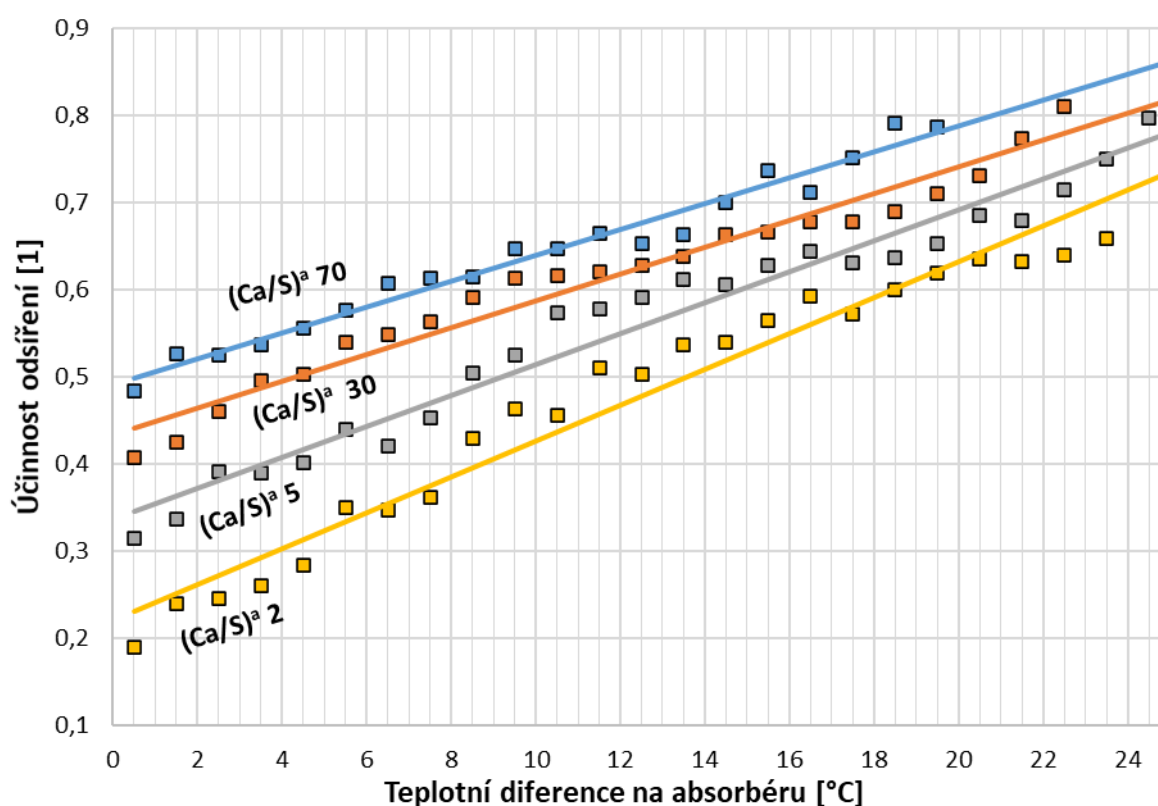
Graf č. 11.2 – Změna účinnosti odsíření na vlhkosti produktu odsíření.

Z grafu lze usuzovat, že při recirkulaci vhodně navlhčeného VPR účinnost rychle reaguje na změny množství vody dávkované do absorbéru. Během provozu odsíření při minimálním průtoku vody do absorbéru došlo k vysušení VPR, který neustále cirkuluje mezi látkovým filtrem (kde je odloučen) a absorbérem (kde je přiváděn). Průměrná hmotnost VPR ve fluidním žlabu dosahuje 40 tun a dalších přibližně 20 tun vedlejšího produktu odsíření se nachází na filtračních hadicích látkového filtru. Hmotnostní průtok VPR do absorbéru je 15,3 kg/s. Za hodinu absorbérem projde 55 t VPR, tzn. že veškerý VPR minimálně jednou provedl „sušící“ cyklus absorbér – fluidní žlab.

Po hodině vysušování VPR byl zvýšen hmotnostní tok vody na hodnoty srovnatelné s běžným provozem odsíření. Tato změna v dávkování vody nezpůsobila předpokládané zvýšení účinnosti odsíření. VPR obsahuje hygroskopické látky (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO), které na sebe vodu v kapalně fázi vážou a tím znemožní průběh reakce mezi vodou a SO_2 . Po přibližně hodinovém provozu odsíření s většími hmotnostními toky vody do absorbéru nastal prudký nárůst účinnosti odsíření. Produkt odsíření již prošel fází vlhčení, a tudíž byla ve spalinách přítomna neodpařená voda, která usnadňuje reakci mezi SO_2 a pevnou fází sorbentu.

12 Vliv množství vody na odsiřovací proces

Jak bylo již v předchozích kapitolách zmíněno, přidávání kapalné vody do spalín je po hodnotě molárního poměru Ca/S dalším významným parametrem ovlivňující odsiřovací proces. Na následujícím grafu č. 12.1 jsou vyneseny výsledné závislosti pro 4 hodnoty aktuálního molárního poměru $(\text{Ca/S})^a$ v reaktoru (2, 5, 30 a 70 $\text{mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{S}}$). Uvedené hodnoty účinností odpovídají dlouhodobým průměrům. Jak můžeme na grafu vidět, tak u nižších molárních poměrů je vyšší závislost na množství vody přiváděné do procesu než u molárních poměrů nad 30 $\text{mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{S}}$. Značné přebytky sorbentu nad 50 $\text{mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{S}}$ a více umožňují dosahovat téměř 50% účinnosti odsíření, a to i přesto že je do procesu dávkováno pouze malé množství vody. Odsiřovací reakce tedy probíhají převážně pouze mezi pevnou a plynnou fází. Při takto vysokých molárních poměrech $(\text{Ca/S})^a$ má oxid siřičitý několikanásobně více příležitostí reagovat se sorbentem než v případě nízkých molárních poměrů. Provoz jednotky s molárními poměry $(\text{Ca/S})^a$ do 10 $\text{mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{S}}$ a s nízkými průtoky vody dosahuje účinnost odsíření od 15 do 30 %. Tato účinnost odsiřování je pro běžný provoz zařízení nedostatečná. Zvýšením hmotnostního toku vody do absorbéru lze při těchto molárních poměrech dosáhnout až 65 až 75% účinnosti odsiřování. Při dalších požadavcích na zvýšení účinnosti je nutné zvýšit molární poměr Ca/S . Poté není problém dosáhnout účinnosti odsíření až 85 %.



Graf č. 12.1 – Závislost účinnosti odsíření a množství dávkované vody.

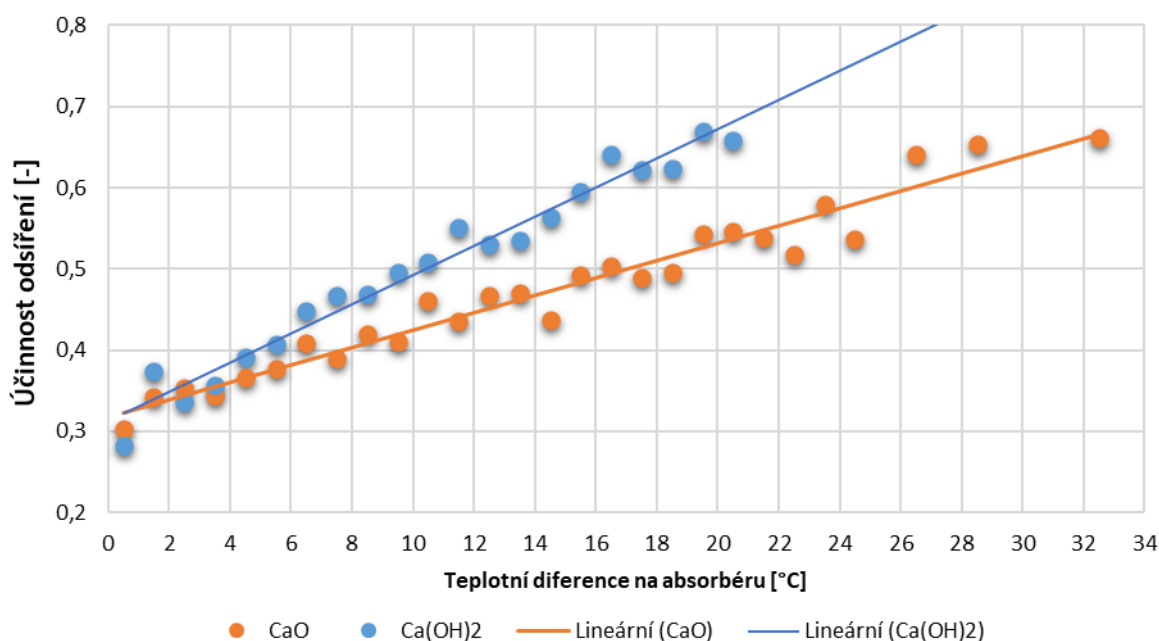
Dávkování vody do absorbéru je samozřejmě limitováno a pro správnou funkci musí být dodrženy určité skutečnosti. Jedním z limitů pro množství vstřikované vody je rosný bod spalin, který nesmí být podkročen. Kondenzace par v látkovém filtru a následných technologiích je nepřipustná.

Další parametr, který musí být dodržen je maximální vlhkost produktu odsíření. Při překročení vlhkosti v produktu odsíření nad 1 %, dochází k problémům s pneumatickou dopravou a skladováním produktu odsíření.

Konstrukční umístění vstřikovacích trysek musí i při vyšších průtocích zajistit dokonalé rozprášení a nesmí docházet k dopadu jednotlivých kapiček na povrch vnitřních stěn reaktoru. V místech dopadajících kapiček by docházelo ke vzniku nežádoucích nánosů materiálu.

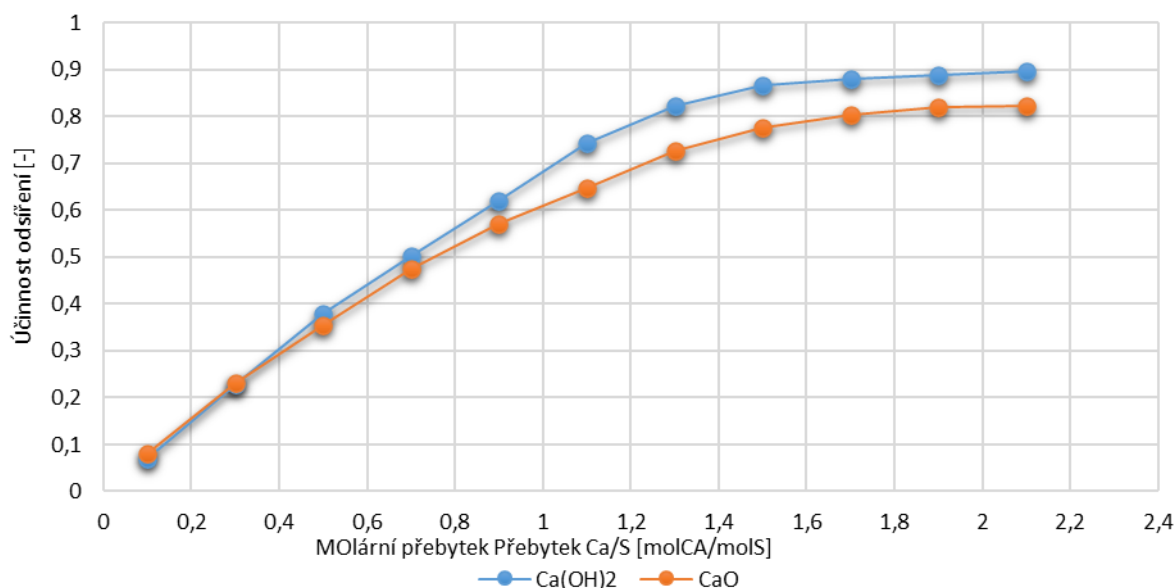
13 Přejchod ze sorbentu na bázi CaO na Ca(OH)₂.

Původním záměrem dodavatele odsiřovací jednotky bylo využívat jako sorbent pálené vápno. V takovémto případě v absorberu odsíření dochází k hydrataci páleného vápna a poté k reakcím vzniklého hydrátu s kyselými složkami spalin, jako je SO₂, SO₃, HCl, HF. Tento hydratační proces se provádí přesným množstvím vody a vzniklý hydrát má podobu suchého prášku. Jak lze na grafu č. 13.1 vidět pro dosažení požadované účinnosti odsíření, při využívání CaO je nutné přivést vyšší množství vody, tzn. provozovat absorber s vyšší teplotní diferencí, než při využívání Ca(OH)₂.



Graf č. 13.1 – Závislost účinnosti odsíření na teplotní diferenci absorberu při využívání CaO a Ca(OH)₂.

V následujícím grafu č. 13.2 jsou porovnány molární poměry Ca/S při využívání CaO a Ca(OH)₂. Rozdíl mezi oběma křivkami je způsoben nedokonalou hydratací přiváděného CaO do procesu. Podle pravidelných chemických rozborů je v produktu odsíření vždy obsaženo nehydratované vápno. Konkrétní hodnoty jsem uvedl v tabulce č. 13.1. Při využívání již hydratovaného páleného vápna stačí přivádět pro dosažení požadované účinnosti odsíření nižší množství sorbentu.



Graf č. 13.2 – Průměrná závislost účinnosti odsíření na molárním poměru Ca/S při využívání CaO a Ca(OH)₂.

Dlouhodobé průměry jednotlivých parametrů	Jednotka	CaO		Ca(OH) ₂	
		CZ uhlí	PL uhlí	CZ uhlí	PL uhlí
Spotřeba sorbentu	[kg/h]	99	129	81	227
Dávkovaný poměr Ca/S	[mol _{Ca} /mol _S]	0,65	0,88	0,62	0,89
Obsah CaO	[%]	4,3	5,6	0	0
Obsah Ca(OH) ₂	[%]	5,7	7,3	3,1	5,4
Obsah vlhkosti	[%]	1,0	1,6	0,4	0,5
Proreagování sorbentu	[%]	90	87,1	96,9	94,6
Spotřeba procesní vody	[t/h]	4,4	2,8	1,1	2,2
Emise SO ₂	[mg/Nm ³]	195	187	185	202
Množství síry do odsíření	[kg/h]	87,9	83,3	56,4	109,5
Účinnost odsíření spalin	[%]	50,2	49,5	44,5	56,0
Obsah chloridů ve VPR	[% _{hm}]	2	8	2	9
Teplota spalin za absorbérem	[°C]	98	111	117	123
Tlaková ztráta na látkovém filtru	[Pa]	1742	1508	1642	1467

Tabulka č. 13.1 - Porovnání dlouhodobých průměrů jednotlivých provozních parametrů při využívání CaO a Ca(OH)₂ jako sorbentu.

Z provozního hlediska je pro zařízení vhodnější využívání hydrátu páleného vápna, jelikož dávkování vyššího množství vody může způsobovat provozní problémy spojené se vznikem nánosů uvnitř absorbéru. S využíváním hydroxidu vápenatého je také spojena nižší tlaková ztráta látkového filtru, která značí nižší zatížení filtračních rukávů čímž se prodlouží jejich životnost. Z ekonomického pohledu lepší proreagování výsledného produktu odsíření a nižší spotřeba vody mohou částečně kompenzovat vyšší cenu sorbentu Ca(OH)₂.

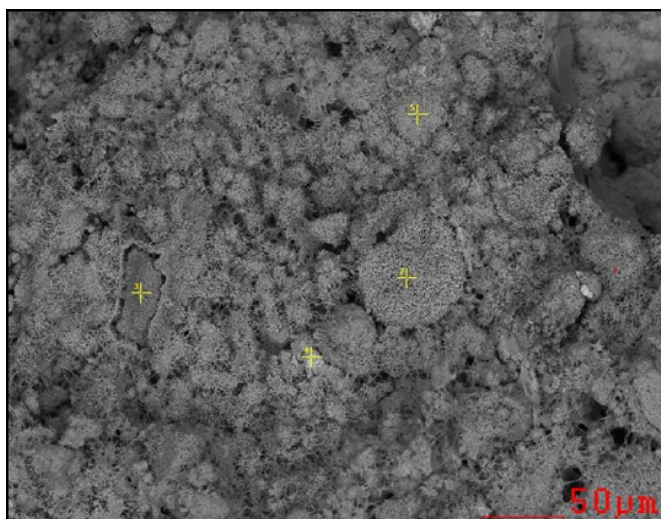
14 Problematika přítomnosti a odstraňování HCl ze spalin

Jednou ze složek spalin je i chlór, který vstupuje do odsiřovací jednotky v podobě kyseliny chlorovodíkové. Ve zkoumaném období bylo zdrojem spalováno české černé uhlí s obsahem chlóru 0,09 až 0,1 %_{hm} v surovém stavu a polské černé uhlí s obsahem chlóru 0,2 až 0,4 %_{hm} v surovém stavu. Koncentrace kyseliny chlorovodíkové ve spalinách v řádech stovek mg/m³_N při 6 % O₂ může způsobovat provozní problémy odsiřovacího zařízení. Tyto provozní problémy a následná provozní opatření jsou analyzovány v následujících odstavcích.

Pro stanovení koncentrace HCl ve spalinách byl použit analyzátor FT-IR. Analyzátor pracuje na principu absorpce infračerveného záření – Infračervená Fourierova Transformace. Měřená koncentrace HCl v suchých spalinách se v průběhu měření pohybovala v rozmezí 165 až 260 mg/m³_N, O_{2ref}. Koncentrace HCl ve spalinách během měření kolísá, což je způsobeno pravděpodobně kolísáním obsahu Cl v palivu. Koncentrace HCl 260 mg/Nm³, O_{2ref} v suchých spalinách by pravděpodobně měla odpovídat obsahu chloru v uhlí $Cl_r = 0,17 \div 0,18$ %_{hm} za předpokladu, že majoritní část HCl prochází látkovým filtrem kotle a zachyt na popílku je zanedbatelný.

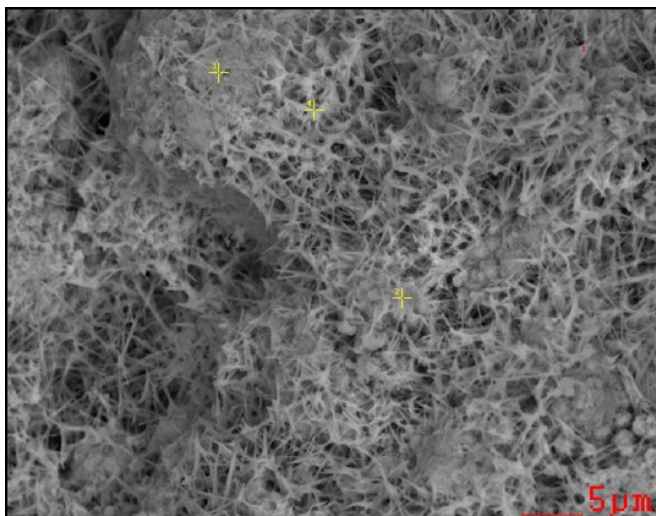
Provoz odsiřovací jednotky při spalování polského uhlí komplikoval vznik nánosů na stěnách absorbéru a na filtračních rukávcích látkového filtru. Aby bylo možné objasnit příčinu vzniku těchto nánosů nechala se udělat chemická analýza odebraných vzorků nánosů. Analyzované vzorky nánosů byly odebrány z absorbéru, v místě, kde vystupují spaliny z dýz a z filtračního materiálu jednotlivých hadic látkového filtru.

Vzorek č. 1 – Absorbér – bílá rozpadavá fáze



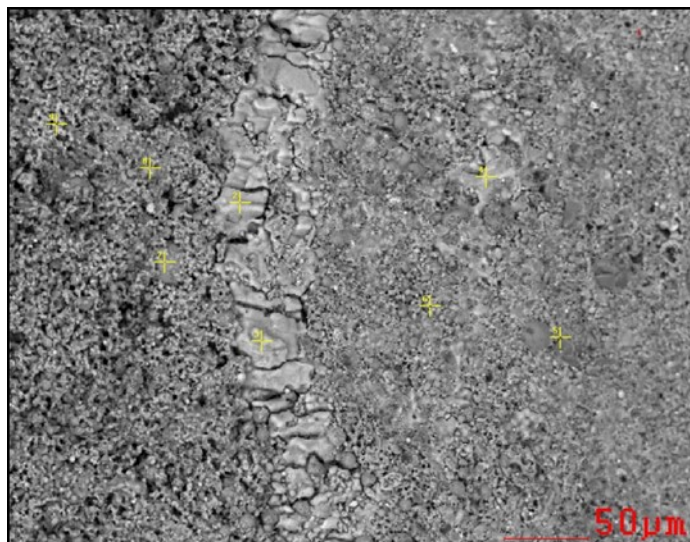
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>C</i>	02.48	05.14
<i>O</i>	33.67	52.47
<i>S</i>	05.74	04.46
<i>Cl</i>	21.92	15.41
<i>Ca</i>	36.19	22.51

Výsledek analýzy: Vzorek č. 1 odebraný z absorbéru je tvořen převážně atomy vápníků, kyslíku a chlóru. V menším množství jsou obsaženy atomy síry a uhlíku. Vzorek je tedy tvořen převážně oxidem a hydroxidem vápenatým a chloridem vápenatým. Koncentrace síranů, siřičitanů a uhličitánů vápenatých je ve vzorku pouze v řádech procent.

Vzorek č.2 – Absorbér – bílá rozpadavá fáze.

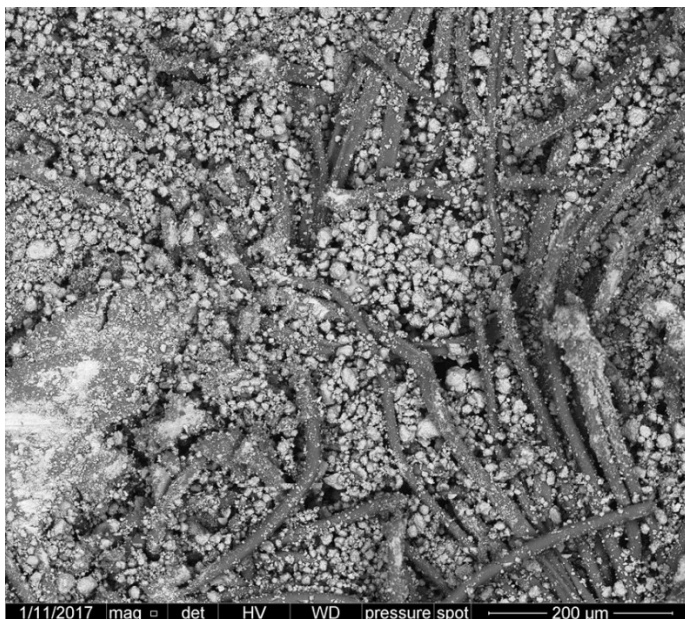
<i>Chemický prvek</i>	<i>Hmotnostní podíl [%]</i>	<i>Atomární podíl [%]</i>
<i>C</i>	02.53	05.50
<i>O</i>	28.04	45.87
<i>Al</i>	00.90	00.88
<i>Si</i>	00.58	00.54
<i>S</i>	07.80	06.37
<i>Cl</i>	18.14	13.39
<i>Ca</i>	42.01	27.44

Výsledek analýzy: Vzorek č. 2 odebraný z absorbéru odpovídá složením vzorku č. 1. Je tvořen převážně atomy vápníků, kyslíku a chlórů. V menším množství jsou obsaženy atomy síry a uhlíku. Vzorek je tedy tvořen převážně oxidem a hydroxidem vápenatým a chloridem vápenatým. Detailnější pohled na materiál vzorku odhaluje charakteristický tvar krystalů dihydrátu chloridu vápenatého, který připomíná jehličky či pavučinu.

Vzorek č.3 – Absorbér – pevný sediment.

<i>Chemický prvek</i>	<i>Hmotnostní podíl [%]</i>	<i>Atomární podíl [%]</i>
<i>C</i>	04.23	08.21
<i>O</i>	33.79	49.20
<i>Na</i>	00.64	00.65
<i>Mg</i>	00.92	00.88
<i>Al</i>	06.14	05.30
<i>Si</i>	09.27	07.69
<i>S</i>	05.88	04.27
<i>Cl</i>	18.36	12.07
<i>K</i>	00.96	00.57
<i>Ca</i>	17.68	10.28
<i>Fe</i>	02.12	00.89

Výsledek analýzy: Vzorek č. 3 odebraný z absorbéru je tvořen převážně atomy kyslíku, chloru a vápníku. Tento pevný sediment ze stěn absorbéru je tedy tvořen převážně chloridem vápenatým, dále pak uhličitanem vápenatým, siřičitany, popř. sírany.

Vzorek č.4– Rukávec látkového filtru – pevný nános.

<i>Chemický prvek</i>	<i>Hmotnostní podíl [%]</i>	<i>Atomární podíl [%]</i>
<i>O</i>	27.53	36.77
<i>C</i>	16.55	29.45
<i>Al</i>	0.27	0.21
<i>Si</i>	0.35	0.27
<i>S</i>	26.60	17.73
<i>Cl</i>	3.85	2.32
<i>Ca</i>	24.85	13.25

Výsledek analýzy: Vzorek č. 4 je pevný nános na filtračním materiálu hadic látkového filtru. Tento nános je tvořen převážně atomy kyslíku, uhlíku, síry a vápníku. Atomy chlóru u tohoto vzorku jsou zastoupeny pouze v jednotkách procent. Složení nánosů tedy odpovídá uhličitanu vápenatému, siřičitanu a síranu vápenatému a nezreagovanému sorbentu.

Z analýzy vzorků nánosů vyplývá, že vlastní nános je tvořen produktem odsiřovací reakce, nezreagovaným sorbentem a částečně i popílkem. Jako produkt odsiřovací reakce zde máme na mysli jak sloučeniny vápníku a síry tak i chlóru. Hydráty $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ jsou pak, jak je vidět z předložených snímků, díky své lepivosti prekursor tvorby shluků, resp. nánosů.

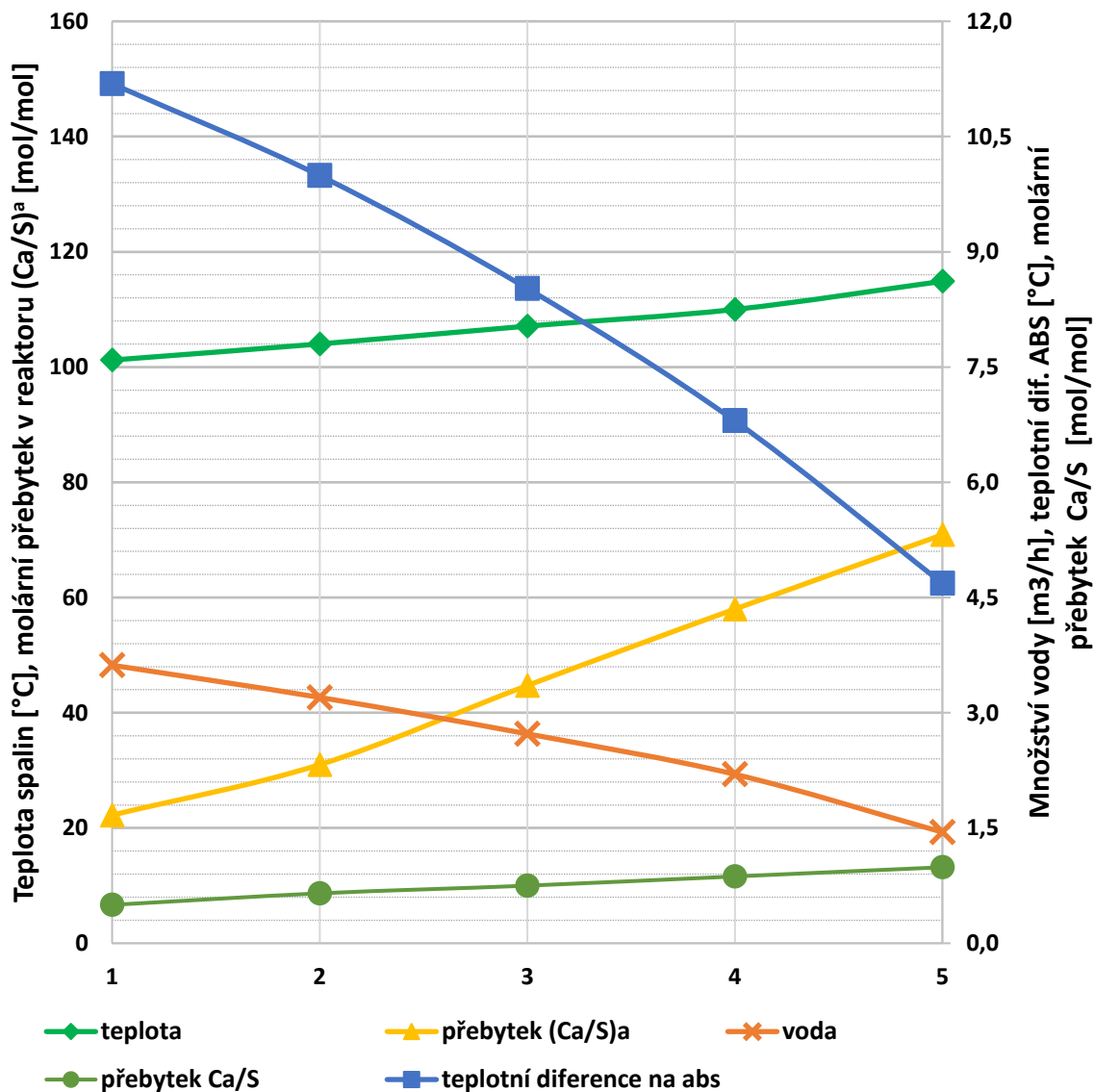
Snímky a analýza povrchu naznačuje, že látka, která penetrovala filtrační látku je směs CaSO_4 a CaCl_2 , kde majoritní podíl tvoří CaSO_4 . Z analýzy snímků je možné vyvodit závěr, že na vnějším povrchu se nachází nesouvislá vrstva CaCl_2 .

14.1 Zamezení vzniku úsad úpravou provozních parametrů odsiřovacího procesu

Z chemických analýz a měření složení spalin vyplývá, že primární příčinou vzniku nánosů je zvýšená koncentrace chloridu vápenatého v produktu odsíření, který je recirkulován do absorbéru. Chlorid vápenatý je velice hygroskopická látka [10], která se za přítomnosti vody stává příčinou tvorby shluků a postupných nánosů.

Aby se předešlo vzniku těchto nánosů v absorbéru a na rukávcích látkového filtru bylo nutné upravit parametry odsiřovacího procesu. Postupným, dlouhodobým snižováním průtoku vody do absorbéru z 3,6 m³/h na 1,4 m³/h se vznik nánosů minimalizoval. Snižování množství vody má ale samozřejmě negativní vliv na účinnost odsiřování. V grafu č. 14.1.1 lze pozorovat jaký měl tento zásah vliv na ostatní parametry odsiřovacího procesu při zachování 51% účinnosti odsiřování. Nižší průtoky vody způsobily

nárůst teploty spalin na výstupu z absorberu, tzn. nižší teplotní diferenci na absorberu. Negativní vliv sníženého množství vody dávované do absorberu na účinnost odsíření musel být kompenzován zvýšením dávkování sorbentu. Dávkovací molární poměr Ca/S byl postupně zvyšován a to z hodnoty 0,5 až na hodnotu 1,0 mol_{Ca}/mol_S. Aktuální molární poměr (Ca/S)^a v reaktoru se zvýšil z 22 na 70 mol_{Ca}/mol_S.



Graf č. 14.1.1. – Změna parametrů odsíření při postupném snižování množství dávované vody do absorberu.

Z těchto závislostí lze vyvodit, že spalování uhlí s vyšším obsahem chlóru vyžaduje úpravu provozních parametrů s ohledem na snížení množství přiváděné procesní vody. Pro dosažení požadované účinnosti musí být zvýšen molární poměr Ca/S, což znamená zvýšit množství přiváděného čerstvého sorbentu. Z tohoto pohledu není tato technologie vhodná pro odsířování spalin vzniklých spalováním uhlí s vyšším obsahem chlóru.

15 Závěr

Zadání doktorské práce vychází z aktuální potřeby provozovatele teplárny optimalizovat provoz odsiřovacího zařízení. Teoretická část práce vycházela z obecných poznatků a literárních podkladů k tomuto typu zařízení. Praktická část práce byla vykonána na provozním zařízení, jehož hlavními částmi je absorbér a látkový filtr. Absorbér pracuje v úletovém režimu a jeho objem je 700 m^3 . Látkový filtr pracuje v režimu puls-jet a jeho celková filtrační plocha je $13\,000 \text{ m}^2$. Mezi látkovým filtrem a absorbérem je z důvodů zvýšení konverze sorbentu zajištěna recirkulace odloučeného materiálu. Odsiřovacím zařízením prochází $600\,000 \text{ m}^3/\text{hod}$, do kterých je v absorbéru vysokotlakými tryskami vstřikovávána voda. Vstupní koncentrace oxidu siřičitého do absorbéru se pohybuje v rozsahu od 100 do $800 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$ při ref. O_2 6 %, záleží hlavně na míře naředění neodsířených spalin již odsířenými recirkulovanými spalinami. Spaliny vstupující do odsíření jsou již zbavené většiny popílku látkovými filtry za každým kotlem.

Smyslem tohoto uspořádání odsiřovací jednotky je ze spalin odstranit oxidy síry a pomocí vápenné báze je převést na konečný vedlejší produkt, pokud možno na síran vápenatý, který by bylo následně možné komerčně využít. Tento postup je modifikován u velkých elektrárenských bloků tak, že látkový filtr je nahrazen elektroodlučovačem a polosuchá metoda je nahrazena mokrou vápencovou metodou. Vedlejším produktem je podobně síran vápenatý. Zásadní rozdíl u mokré metody je v užitém sorbentu. Oxid nebo hydroxid vápenatý je nahrazen vápencem.

K výzkumu jednotlivých parametrů odsiřovacího procesu byly použity provozní data uhelných kotlů a odsiřovací jednotky, jejichž správnost byla ověřena měřením průtoku spalin, měřením tlakových poměrů spalin v jednotce odsíření a měřením průtoku procesní vody do absorbéru. Dále bylo provozní měření doplněno o měření koncentrace pevných látek na výstupu z absorbéru. V disertační práci jsem se zaměřil na vybrané parametry polosuché metody odsíření a jejich vliv na odsiřovací proces.

✓ *Průtok spalin, jejich složení a teplota*

Proces je konstruován tak, aby absorbér pracoval v úletovém režimu pevných částic. Správná funkce zařízení je tedy podmíněna určité rychlosti proudění spalin absorbérem. Všechny pevné částice musí být proudem spalin udrženy ve vznosu a dopraveny do látkového filtru, tzn. že rychlost spalin v absorbéru musí být vyšší než úletová rychlost největších částic.

Úletová rychlost částic byla určena výpočtem, experimentálně a měřením na reálném zařízení. Provedená granulometrie produktu odsíření stanovila velikost největších částic na $200 \mu\text{m}$. Výpočet byl stanoven dle příslušné literatury a výsledná hodnota pro částice o velikosti $200 \mu\text{m}$ byla $1,1 \text{ m/s}$. Absorbér je běžně provozován při průtoku spalin $600\,000 \text{ m}^3/\text{h}$, což odpovídá průměrné rychlosti spalin v nejširším místě absorbéru rychlosti $4,6 \text{ m/s}$. Absorbér tedy běžně pracuje vysoko nad hranicí pro úletový režim částic. Při zkouškách na experimentální fluidní trati byly u materiálu pozorovány velmi silné kohezivní

síly a částice materiálu měly sklon k aglomeraci. Materiál lze zařadit do skupiny velmi jemných prášků, které nejsou k fluidizaci příliš vhodné. Při zkouškách na reálném zařízení, které zahrnovaly postupné snižování množství spalin proudících přes absorbér, byla stanovena minimální rychlost spalin proudících přes absorbér na 3 m/s. Při podkročení této rychlosti spalin není již veškerý materiál udržen ve vznosu. Rozdíl mezi vypočítanou a reálnou hodnotou minimální rychlosti spalin je způsoben dvěma skutečnostmi. Snížení rychlosti spalin způsobí prodloužení doby zdržení částic v oblasti umístění trysek procesní vody. Částice jsou opakovaně navlhčovány a dochází ke zvyšování hmotnosti částic a zvyšování lepivosti materiálu. Intenzitu slepování také zesiluje obsah hygroskopických látek jako jsou např. částice hydrátu chloridu vápenatého. Vlivem navlhčování a hygroskopických vlastností materiálu dochází ke zvětšování průměru shluků slepených částic. Z výpočtů úletové rychlosti pro jednotlivé velikosti částic lze říct, že shluky částic o velikosti nad 600 μm proud spalin není schopen udržet ve vznosu a dopravit z absorbéru do filtru. Postupně tedy dochází ke zvyšování koncentrace pevných látek ve spodní části absorbéru, resp. na výstupu z Venturiho dýz ve spodní části absorbéru. V těchto místech se větší částice shlukují a zvyšují tlakovou ztrátu, při které dochází k jednorázovému propadávání materiálu na dno absorbéru. Vliv mají i vznikající nálepy na stěnách, které postupně opadávají.

Závislost účinnosti odsiřování na teplotě spalin za absorbérem je v rozsahu teplot od 87 do 135 $^{\circ}\text{C}$ velice mírná, s celkovým rozdílem 0,4 % ve prospěch vyšších teplot spalin. Při provozu jednotky nebylo dosaženo jevu, kdy při provozu absorbéru 5 až 10 $^{\circ}\text{C}$ nad rosným bodem spalin dochází k výraznému nárůstu účinnosti. Z tohoto pohledu není nutné provozovat absorbér nutně při nízkých teplotách, tzn. při vyšších průtocích procesní vody, které mohou způsobovat zanášení a vznik nánosů v absorbéru.

✓ *Množství tuhých látek v absorbéru a obsah aktivního sorbentu pro proces odsíření.*

Účinnost odsiřování ovlivňuje také množství sorbentu přiváděného do absorbéru. Množství přiváděného sorbentu je vyjadřováno molárním poměrem Ca/S. Do absorbéru je také recirkulován vedlejší produkt odsíření. Obě tyto látky jsou ve formě velmi jemného a suchého prášku (střední velikost částic je 18 μm). V práci jsem vyhodnocoval dlouhodobý molární přebytek Ca/S dávkovaného sorbentu do odsíření a aktuální molární přebytek $(\text{Ca/S})^a$ sorbentu v absorbéru.

Derivace závislosti účinnosti odsíření na molárním poměru s rostoucím molárním poměrem Ca/S klesá a maximální hodnoty nabývá v počátku. Při molárních přebytcích nad 1,5 $\text{mol}_{\text{Ca}}/\text{mols}$ je hodnota účinnosti téměř konstantní a nabývá hodnoty 85 až 90 %. Účinnost odsíření při hodnotě molárního poměru 1 $\text{mol}_{\text{Ca}}/\text{mols}$ dosahuje 63 %. Jelikož zařízení pracuje s poměrně nízkou koncentrací SO_2 na vstupu do absorbéru (průměrná hodnota je 414 mg/Nm^3 při 6 % O_2) tak pro plnění emisních limitů je dostačující účinnost odsíření 52 %. Této hodnotě účinnosti odsíření odpovídá molární poměr Ca/S 0,75 $\text{mol}_{\text{Ca}}/\text{mols}$.

Při určování aktuálního molárního poměru $(\text{Ca/S})^a$ v absorbéru je potřeba si uvědomit, že sorbent vstupuje do absorbéru dvěma toky. První tok sorbentu představuje nový sorbent, dávkovaný s průměrnou hodnotou molárního poměru 0,75 $\text{mol}_{\text{Ca}}/\text{mols}$, což odpovídá průměrně 144 kg/h. Druhý tok sorbentu

vstupuje do absorberu jako složka recirkulovaného vedlejšího produktu odsíření. Průměrná hodnota koncentrace sorbentu ve vedlejším produktu odsíření dosahuje 6 %_{hm} (minimum a maximum nabývá hodnoty 0,5 až 30 %_{hm}). Průměrný hmotnostní tok vedlejšího produktu odsíření do absorberu dosahuje 55 t/h. Průměrný aktuální molární poměr sorbentu (Ca/S)^a v absorberu dosahoval hodnoty 20 mol_{Ca}/mol_S a z pohledu efektivnosti odsířování jsou optimální molární poměry od 15 do 20 mol_{Ca}/mol_S. Nižší hodnoty molárního poměru v absorberu způsobují výrazný pokles účinnosti odsířování. Na druhou stranu vyšší hodnoty molárního poměru způsobují již pouze mírný nárůst účinnosti odsíření.

✓ *Množství procesní vody vstříkované do absorberu.*

Účinnost odsířování významně ovlivňuje množství dávkované procesní vody. Voda je důležitým prvkem této metody odsířování jelikož urychluje průběh reakce mezi SO₂ a Ca(OH)₂. V prvním kroku se SO₂ velmi rychle absorbuje do vstříkované vody. Poté reaguje kyselina siřičitá s vápenným hydroxidem. Neutralizační teplo ohřeje částici. Vzniklý siřičitan vápenatý je dále oxidován kyslíkem na síran. V práci jsem se zaměřil na ověření způsobu umístění trysek procesní vody a množství přiváděné vody.

Při zkouškách přemístění trysky byla ověřena skutečnost, že pro dosažení požadované účinnosti odsíření při hodnotách aktuálního molárního poměru (Ca/S)^a v absorberu 20 mol_{Ca}/mol_S je nutná přítomnost vody v kapalně fázi. Umístění trysek proti proudu spalin v takové vzdálenosti od návratového kanálu, že došlo k odpaření a nevhodnému rozstříku procesní vody, se okamžitě podepsalo na poklesu účinnosti odsířování. Při umístění trysky v oblasti vyšší rychlosti spalin a přímého vlhčení recirkulovaného vedlejšího produktu odsíření dosahovala účinnosti odsíření požadovaných hodnot. Stávající umístění vodních trysek je kompromisem mezi účinností odsíření, tvorbou nálepů a abrazí vodních trysek.

Při zkouškách změny množství dávkované procesní vody do absorberu se projevila přímo úměrná závislost účinnosti na množství vody dávkované do absorberu. Obecně čím více vody do procesu přivedeme tím reakci mezi sorbentem a plynným SO₂ urychlíme. Při nižších aktuálních molárních poměrech (Ca/S)^a v reaktoru (do 5 mol_{Ca}/mol_S) je závislost na množství vody přiváděné do procesu vyšší. Vyšší aktuální molární přebytky sorbentu (Ca/S)^a (nad 50 mol_{Ca}/mol_S) umožňují dosahování relativně vysokých účinností i přesto že reakce běží převážně pouze mezi pevnou a plynnou fází. Oxid siřičitý má totiž při vysokých přebytcích několikanásobně více příležitostí reagovat se sorbentem než v případě nízkých molárních poměrů. Množství dávkované vody je omezeno rosným bodem spalin, který nesmí být samozřejmě podkročen a musí být dodržena požadovaná maximální přípustná vlhkost vedlejšího produktu odsíření.

Závěr k provozním komplikacím při spalování polského uhlí

Z chemických analýz a měření složení spalin vyplývá, že primární příčinou provozních komplikací při spalování polského uhlí je zvýšená koncentrace chloridu vápenatého ve vedlejším produktu odsíření, který je recirkulován do absorberu. Chlorid vápenatý je velice hygroskopická látka, která se za přítomnosti

vody stává příčinou tvorby shluků a postupných nánosů. Z těchto závislostí lze vyvodit, že spalování uhlí s vyšším obsahem chlóru vyžaduje úpravu provozních parametrů s ohledem na snížení množství přiváděné procesní vody. Pro dosažení požadované účinnosti musí být zvýšen molární poměr Ca/S z hodnoty 0,5 na hodnotu 1 $\text{mol}_{\text{Ca}}/\text{mol}_{\text{S}}$, což znamená dvojnásobné zvýšení množství přiváděného čerstvého sorbentu při zachování účinnosti odsiřování na hodnotě 0,51. Z tohoto pohledu není tato technologie nejvhodnější pro odsiřování spalin vzniklých spalováním uhlí s vyšším obsahem chlóru.

Zákonitosti plynoucí pro dané zařízení z dlouhodobého provozního pozorování

U této koncepce absorbéru je tedy nutné udržovat minimální rychlost spalin nad hodnotou 3 m/s a tím zamezit dlouhodobému setrvání materiálu v oblasti vlhčení. Poskytnuté rozborů prokázaly, že hydratace CaO není dokonalá a je tedy v produktu vždy obsaženo nehydratované vápno. Z provozního hlediska je pro polosuché odsiřovací zařízení vhodnější dávkování hydrátu páleného vápna, jelikož dávkování vyššího množství vody může způsobovat provozní problémy spojené se vznikem nánosů uvnitř absorbéru. S využíváním hydroxidu vápenatého je také spojena nižší tlaková ztráta látkového filtru, která značí nižší zatížení filtračních rukávců, čímž se prodlouží jejich životnost. Z provozních zkušeností je známo, že vlhkost nad 1 % vždy způsobuje komplikace při skladování vedlejšího produktu a následné dopravě materiálu.

Tento typ zařízení je velice komplikovaný pro provoz pracující s proměnlivým průtokem spalin a proměnlivou koncentrací kyselých složek jako je SO_2 a HCl . Bezpečný provoz vyžaduje dodržení podmínek úletového režimu adsorbéru a dobré absorpce SO_2 do transportního proudu na tuhý sorbent. Oba tyto děje jsou kinetické a jsou závislé na koncentraci, teplotě a době zdržení. K zajištění takového procesu je realizována recirkulace spalin a tuhé fáze. Proto jsou zjištěné zákonitosti plynoucí z dlouhodobého pozorování velmi cenné pro řízení takové technologie. Je i pravděpodobné, že přenos těchto zkušeností na jiné dílo bude doprovázen jistou měrou procesní inovace.

15.1 Přínos pro vědní obor

Tuto práci lze použít v oblasti vzdělávání v energetice. Jelikož je v práci detailně popsána technologie polosuchého odsiřování spalin, získá čtenář ucelený pohled na tuto technologii a její jednotlivé dílčí části. Dále se čtenář dozví, jaké jsou hlavní parametry polosuchého odsiřovacího procesu a jaký je jejich vliv na odsiřovací proces u reálného provozního zařízení. V práci jsou srovnány teoretické, obecně známé vztahy a skutečnosti se zákonitostmi a úskalími provozu reálného odsiřovacího zařízení.

15.2 Přínos pro praxi

Výsledné poznatky disertační práce jsou uplatnitelné v provozech odsiřovacích jednotek využívající polosuché odsiřování. Z výsledných závislostí a zjištěných zkušeností lze vyvodit jistá provozní doporučení pro podobné technologie odsiřování spalin. Dodržování úletové rychlosti největších pevných částic sorbentu a produktu odsíření s ohledem na aglomerace částic. Optimálně udržovat aktuální molární poměr $(Ca/S)^a$ na hodnotě od 15 do 20 $mol_{Ca}/mols$. Množství dávkované vody udržovat na maximum s ohledem na rosný bod spalin a maximální vlhkost vedlejšího produktu odsíření 1 %. Procesní vodu vstříkovat s ohledem na rovnoměrné navlhčení sorbentu a produktu odsíření. Při spalování uhlí s vyšším obsahem chloru počítat s nutnou úpravou odsiřovacího procesu a nárůstem provozních nákladů na sorbent.


15.3 Doporučení na další výzkum

Při pokračování výzkumu polosuché metody odsíření se nabízí provést obdobná měření a vyhodnocení parametrů odsíření i na dalších jednotkách pracujících na principu polosuchého odsiřování a zpracovávající spaliny ze spalování jak z černého, tak hnědého uhlí. Porovnání výsledných závislostí parametrů odsiřovacího procesu jednotlivých zařízení může poukázat na změny parametrů v závislosti na chemickém složení paliva a konstrukční koncepci technologie.


Literatura

- [1] Dvořák, P., *Návrh odsiřovacího zařízení pro kotle K1 až K4 v Teplárně Přívoz* [online]. 2015 [cit. 2017-11-21]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/109553>. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.
- [2] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU. Final Draft. JOINT RESEARCH CENTRE Institute for Prospective Technological Studies Sustainable Production and Consumption Unit European IPPC Bureau, 2016.
- [3] Dvořák, P., et al. Reducing SO₂ Emissions in the Czech Republic in Accordance with Legislation Valid from 2021. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing, 2017. p. 012010.
- [4] Vejvoda. J., Macháč. P., Buryan. P. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003. ISBN 80-7080-517-x.
- [5] GŁOMBA, MICHAŁ; MAZUREK, Jerzy. Desulphurisation of boiler flue gas in circulation fluidized bed-foreign and domestic experience. *Environment Protection Engineering*, 2008, 34.4: 165-175.
- [6] KORPELA, Timo, et al. Monitoring of spraying in semi-dry desulfurization processes in coal fired power plants. *IFAC-PapersOnLine*, 2015, 48.30: 403-408.
- [7] YANG, Wen-ching (ed.). *Handbook of fluidization and fluid-particle systems*. CRC press, 2003.
- [8] LEVENSPIEL, Octave. *Fluidization engineering*. Butterworth-Heinemann, 1991.
- [9] URBAN Z., *Odsíření kotlů K2 - K4 na TKV: B – SOUHRNNÁ TECHNICKÁ ZPRÁVA*. 2014.
- [10] Occidental Chemical Corporation, *Calcium Chloride: A Guide to Physical Properties*, Form No. 173-01791-0812MCK, Ludington, Michigan, United States.

Ing. Pavel Dvořák

Osobní údaje		
Adresa	Balbínova 557/73, 72529, Ostrava – Petřkovice	
E-mail	pavel.dvorak1@vsb.cz	
Telefon	+420 597 329 334	
Datum narození	6/12/1990	
Pracovní zkušenosti		
Období	2015- současnost	
Povolání nebo vykonávaná funkce	VŠB-Technická univerzita Ostrava, Centrum ENET junior researcher	
Vzdělání		
Období	2010–2015	
Dosažená kvalifikace	Vysokoškolské – navazující magisterský studijní program (Ing.)	
Název a typ organizace, která poskytla vzdělání	VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra energetiky Název diplomové práce: Návrh odsiřovacího zařízení pro kotle K1 až K4 v Teplárně Přívoz.	
Období	2004–2010	
Dosažená kvalifikace	Středoškolské vzdělání zakončené maturitní zkouškou	
Název a typ organizace, která poskytla vzdělání	Gymnázium Josefa Kainara, Hlučín všeobecné šestileté gymnázium	
Doplňující informace		
Počítačové znalosti a dovednosti: Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint), EES Engineering Equation Solver, Autodesk (Inventor, AutoCAD), PTC Creo Parametric, ANSYS Wokrbench – Fluent Angličtina – level B2 Řidičský průkaz – skupina B		
Absolvované stáže		
4/2014 – 2/2015	ArcelorMittal Ostrava, Závod 10 – Koksovna Oddělení neustálého zlepšování	
6/2014	Účast na mezinárodní letní škole v Paříži – Veolia Summer School 2014 Intenzivní tréninkový kurz v oblasti energie, vody a odpadového hospodářství.	

Ing. Pavel Dvořák

Personal data		
<i>Address</i>	Balbínova 557/73, 72529, Ostrava – Petřkovice	
<i>E-mail</i>	pavel.dvorak1@vsb.cz	
<i>Phonen</i>	+420 597 329 334	
<i>Date of birth</i>	6/12/1990	
Work experience		
<i>Period</i>	2015- present	
<i>Occupation or position held</i>	VSB - Technical University of Ostrava, Centre ENET junior researcher	
Education		
<i>Period</i>	2010–2015	
<i>Qualification achieved</i>	Master of Science	
<i>Name of educational organization</i>	VSB – TU of Ostrava, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Power Engineering, Title of the thesis: Draft Desulfurization Equipment for Boilers K1 to K4 in the Teplárna Přívoz.	
<i>Period</i>	2004–2010	
<i>Qualification achieved</i>	Secondary education with graduation exam	
<i>Name of educational organization</i>	Josef Kainar Grammar School, Hlučín general six-year grammar school	
Additional information		
<p>Computer skills and competences:</p> <p>Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint), EES Engineering Equation Solver, Autodesk (Inventor, AutoCAD), PTC Creo Parametric, ANSYS Wokrbench –Fluent</p> <p>English – level B2</p> <p>Driving licence – group B</p>		
Internships		
4/2014 – 2/2015	ArcelorMittal Ostrava, Plant 10 - Coke plant Continuous Improvement Department	
6/2014	Participation in the International Summer School in Paris - Veolia Summer School 2014, Intensive training course in energy, water and waste management	